

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 7 - 1 6 6 0 3 6	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 166036
(43) 【公開日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 6 月 2 7 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) June 27 day
(54) 【発明の名称】 芳香族ポリエステル組成物	(54) [Title of Invention] AROMATIC POLYESTER COMPOSITION
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08L 67/02 KJS	C08L 67/02 KJS
C08K 3/34	C08K 3/34
5/17 KJX	5/17 KJX
// C08G 63/183 NMZ	// C08G 63/183 NMZ
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 5	[Number of Claims] 5
【出願形態】 O L	[Form of Application] OL
【全頁数】 9	[Number of Pages in Document] 9
(21) 【出願番号】 特願平 6 - 2 3 1 7 4 6	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 231746
(22) 【出願日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 9 月 2 7 日	(22) [Application Date] 1994 (1994) September 27 day
(31) 【優先権主張番号】 特願平 5 - 2 4 5 2 0 0	(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 245200
(32) 【優先日】 平 5 (1 9 9 3) 9 月 3 0 日	(32) [Priority Date] 1993 (1993) September 30 days
(33) 【優先権主張国】 日本 (J P)	(33) [Priority Country] Japan (JP)
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 1 0 5 4 1 9	[Applicant Code] 000105419
【氏名又は名称】 コープケミカル株式会社	[Name] CO-OP CHEMICAL CO., LTD.
【住所又は居所】 東京都千代田区一番町 2 3 番地 3	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Ichiban-cho 2 No. 33
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]

【識別番号】 〇 〇 〇 〇 〇 五 九 六 八	[Applicant Code] 000005968
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社	[Name] MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (DB 69-05 6-6740)
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目五番二号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 山口 明	[Name] Yamaguchi discernment
【住所又は居所】 新潟県新潟市東区榎町3番地 コープケミカル株式会社新素材研究所内	[Address] Inside of Niigata Prefecture Niigata City Enoki-cho No. 3 Co-op Chemical Co., Ltd. new material research laboratory
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 川井 道生	[Name] Kawai Michio
【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内	[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Midori-ku Kamoshida-cho 1000 Mitsubishi Kasei KK Central Research Laboratory
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 加和 学	[Name] Kawa study
【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内	[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Midori-ku Kamoshida-cho 1000 Mitsubishi Kasei KK Central Research Laboratory
(74) 【代理人】	(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]
【弁理士】	[Patent Attorney]
(57) 【要約】	(57) [Abstract]
【構成】 陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし4級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物を、無機灰分量として0.5～10重量%含有する芳香族ポリエステル組成物。	[Constitution] With intercalation compound where cation exchange capacity designates stratified silicate of 30 milliequivalent /100 g or more as the host and designates quaternary ammonium ion as guest, as inorganic ash content the 0.5 to 10 wt% aromatic polyester composition which is contained.
【効果】 強度や弾性率の向上が顕著であり、しかも引張破断伸びに示される靱性の低下が少なく射出成形品の表面外観も良好である。	[Effect(s)] Improvement of strength and modulus is remarkable, furthermore decrease of toughness which is shown in tensile break elongation to be little the surface external appearance of injection molded article is satisfactory.
【特許請求の範囲】	[Claim(s)]
【請求項1】 陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし4級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物を、無機灰分量として0	[Claim 1] With intercalation compound where cation exchange capacity designates stratified silicate of 30 milliequivalent /100 g or more as the host and designates quaternary ammonium

5～10重量%含有することを特徴とする芳香族ポリエステル組成物。

【請求項2】 陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし4級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物を、芳香族ポリエステル100重量部当たり0.5～40重量部含有することを特徴とする芳香族ポリエステル組成物。

【請求項3】 前記芳香族ポリエステルがポリアルキレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1または2記載の芳香族ポリエステル組成物。

【請求項4】 前記4級アンモニウムイオンが、炭素数12以上のアルキル基及び／又はポリエチレングリコール鎖を有する4級アンモニウムイオンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の芳香族ポリエステル組成物。

【請求項5】 前記層状珪酸塩が膨潤性フッ素雲母であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の芳香族ポリエステル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ポリエステルと層状珪酸塩をホストとし4級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物とからなる芳香族ポリエステル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、芳香族ポリエステル樹脂の強度や剛性を高める目的で、様々な充填材、例えばガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、雲母等の無機粉体の配合が行われてきた。しかし、これらの手法は強度や剛性を高めるものの、靱性を著しく損なう、比重が増す、表面外観が低下するといった種々の欠点を有していた。他方、芳香族ポリエステルの充填材として雲母のような層状化合物を用いた場合には、フィルムにおいてはガスバリア性が向上し、繊維においては遠赤外線放射特性を有する等の特徴が生じることが知られている。しかし一般に雲母の混合された芳香族ポリエステルは、フィルムにおいては異物の増加による平滑性低下や靱性の低下、繊維においては製糸工程での溶融ストランドの安定性低下、毛羽だち、靱性の低下等の欠点を持っていた。

ion as guest, as inorganic ash content the 0.5 to 10 wt% aromatic polyester composition which designates that it contains as feature.

[Claim 2] Aromatic polyester composition which designates that aromatic polyester per 100 parts by weight 0.5 to 40 parts by weight it contains intercalation compound where the cation exchange capacity designates stratified silicate of 30 milliequivalent /100 g or more as host and designates quaternary ammonium ion as guest, as feature.

[Claim 3] Aromatic polyester composition which is stated in Claim 1 or 2 which designates that the aforementioned aromatic polyester is polyalkylene terephthalate as feature.

[Claim 4] Aforementioned quaternary ammonium ion, aromatic polyester composition which is stated in any of the Claims 1 through 3 which designates that it is a quaternary ammonium ion which possesses the alkyl group and/or polyethylene glycol chain of carbon number 12 or more as feature.

[Claim 5] Aromatic polyester composition which is stated in any of Claims 1 through 4 which designates that aforementioned stratified silicate is swellable fluoromica as feature.

【Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】 This invention designates aromatic polyester and stratified silicate as host and regards the aromatic polyester composition which consists of intercalation compound which designates quaternary ammonium ion as the guest.

【0002】

【Prior Art】 Until recently, with strength of aromatic polyester resin and object which raises the stiffness, various filler, combination of for example glass fiber, carbon fiber or other inorganic fiber, the glass flake, glass beads and mica or other inorganic powder was done. But, these technique although strength and stiffness are raised, impair the toughness considerably, density increases, it had possessed the various deficiency that surface external appearance decreases. When layered compound like mica as filler of other and aromatic polyester is used, gas barrier property improves regarding film, it is known that the other feature which possesses far infrared radiating characteristic regarding fiber occurs. But aromatic polyester where mica is mixed generally, had decrease or other deficiency of stability decrease, feather of molten strand with yarn-making process and the toughness in smoothness decrease and decrease and fiber of toughness due to increase of foreign

【0003】こうした芳香族ポリエステルへの充填材の混合における欠点は、一般に充填材の分散不良あるいは分散された充填剤のサイズが大き過ぎること、及びマトリックスである芳香族ポリエステルと充填剤との界面の接着不良に起因するものと考えられており、こうした観点からこれまで様々な工夫がなされたきた。特開昭64-85119号公報には、異方性熔融物を形成しうるポリマー、例えばp-ヒドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートとの共重合体のような液晶性芳香族ポリエステルにタルク等の粉状のフィラーを混合するに際し、予めフィラーをエポキシ系等のバインダーで分離可能に固めて粒状にしたものを混合することにより分散が容易になることが開示されているが、径が1mm程度の凝集塊の生成回避には有効であるものの、層状構造を有するフィラーの単位層、即ち数ナノメートルの薄層の分散に対しては必ずしも有効なものではなかった。

【0004】特開平3-760号公報及び特開平3-41149号公報には、ポリエステル中に雲母が最大長さ20 μ m、厚さ0.01~1 μ mの鱗片状粒子の状態で分散しているポリエステル組成物と、こうしたポリエステル組成物を重縮合反応系へ雲母を添加することにより製造する方法が開示されている。又、特開平3-41149号公報では、雲母の他にポリエチレングリコール、有機スルホン酸塩、メタリン酸カリウム、リン酸水素二カリウム等の分散剤を併用添加する方法が開示されている。しかし、こうした方法により雲母の分散性はある程度改善されるものの、層状構造の厚さが0.05~0.1 μ m程度の単位層レベルにおける均一分散という点では必ずしも満足できるものではなかった。

【0005】特開平3-62846号公報には、熱可塑性芳香族ポリエステルと、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物と、相溶化剤とを含む有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物が、相溶化剤の親和作用により、熱可塑性芳香族ポリエステル中に均一に分散しかつ熱可塑性芳香族ポリエステルの分子鎖によって橋かけされた構造を有しているポリエステル複合材料とその製造方法が開示されており、引張弾性率や熱変形温度の向上、沸騰水中での所定条件下における吸水率の低下が認められるものの、充填材強化系の一般的な欠点である靱性の低下防止の点あるいは相溶化剤の添加による剛性と靱性とのバランスの向上の点で満足できるものではなかった。

matter regarding film

[0003] As for deficiency in mixing filler to such aromatic polyester, generally the poor dispersion of filler or size of filler which is dispersed is too large, those which originate in adhesion deficiency of interface of aromatic polyester and filler which are a and a matrix to be thought, you could do various devices so far from such viewpoint, it came. In Japan Unexamined Patent Publication Showa 64-85119 disclosure, It can form anisotropic melt polymer, filler of talc or other powder is mixed to liquid crystal aromatic polyester like copolymer of the for example p-hydroxybenzoic acid and polyethylene terephthalate when, Beforehand, with epoxy or other binder setting filler in isolatable, dispersion becoming easy by mixing those which it makes particulate is disclosed, but although diameter is effective to production avoidance of agglomerate of the 1 mm extent, vis-a-vis unit layer of filler which possesses layered structure, namely dispersion of thin layer of several nanometers they were not effective ones always.

[0004] Method which produces polyester composition and such polyester composition which in polyester the mica is dispersed with state of flaky particle of maximum length 20 μ m and the thickness 0.01 to 1 μ m by adding mica to condensation polymerization system is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-760 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-41149 disclosure. With also, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-41149 disclosure, combined addition is done method which has been disclosed the polyethylene glycol, organic sulfonate, potassium metaphosphate and dipotassium hydrogen phosphate or other dispersant to other than mica. But, with such method as for dispersibility of mica although certain extent it is improved, in point, uniform dispersion thickness of layered structure in the unit layer level of 0.05 to 0.1 μ m extent it did by all means and it was not something which it can be satisfied.

[0005] In Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-62846 disclosure, thermoplastic aromatic polyester, Connects organic onium ion layered clay mineral which, Includes with compatibilizer and connects organic onium ion layered clay mineral which, In affinity action of compatibilizer to depend, In thermoplastic aromatic polyester polyester composite material and manufacturing method which have possessed structure which crosslinking is done being disclosed in uniform only dispersion by molecular chain of thermoplastic aromatic polyester, to be, Improvement of tensile modulus and heat distortion temperature and although decrease of moisture absorption in under specified condition in boiling water it can recognize, it was not something which it can be satisfied in point of improvement of balance of stiffness and toughness due to point of decrease prevention of the toughness which is a general deficiency of filler reinforcing system or addition of

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、強度や剛性に優れ又、剛性と靱性特に延性とのバランスに優れ、かつ比重の増加が少なく成形表面外観に優れた芳香族ポリエステル組成物を提供することにある。

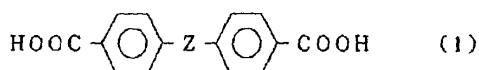
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし4級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物を、無機灰分量として0.5～10重量%含有することを特徴とする芳香族ポリエステル組成物に存する。

【0008】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明で用いられる芳香族ポリエステルは、ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体との縮合反応により得られる芳香環を分子鎖中に有するポリエステルである。ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシビフェニル、式(1)で示されるジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、あるいはこれらのエステル形成性誘導体などの、単独ないし混合物が挙げられる。

【0009】

【化1】



【0010】【式(1)中、Zはアルキレン(C₁～C₄)、アルキリデン(C₁～C₄)、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-より選ばれる基である。】

ジオール成分としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のシクロヘキ

compatibilizer.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] Object of this invention is superior in strength and stiffness is superior in balance of also, stiffness and toughness especially ductility, it is to offer aromatic polyester composition where at same time increase of density is superior little in molded surface external appearance.

[0007]

[Means to Solve the Problems] As for this invention it is something which can be done in order to solve the above-mentioned problem, as for gist, cation exchange capacity designates the stratified silicate of 30 milliequivalent / 100 g or more as host and 0.5 to 10 wt% exists in aromatic polyester composition which designates that it contains as feature with intercalation compound which designates quaternary ammonium ion as guest, as inorganic ash content.

[0008] You explain in detail below, concerning this invention. aromatic polyester which is used with this invention is polyester which possesses the aromatic ring which is acquired dicarboxylic acid or by condensation reaction of ester-forming derivative and the diol or ester-forming derivative in molecular chain. dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, 1,3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid or these ester-forming derivative or other which are shown with terephthalic acid, isophthalic acid, orthophthalic acid, the 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 1,5-naphthalenedicarboxylic acid, 4,4'-di carboxy biphenyl and Formula (1) as dicarboxylic acid, you can list the alone or blend.

[0009]

[Chemical Formula 1]

[0010] (In Formula (1), Z is group which is chosen from alkylene (C₁ to C₄), the alkylidene (C₁ to C₄), -O-, -S-, -SO-, -SO₂- and -CO-.)

You can list long chain glycol or other alone or blend of ethylene glycol, propylene glycol, the 1,4-butanediol, 1,2-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, decamethylene glycol, the cyclohexane dimethanol or other cyclohexanediol or other aliphatic diol

サンジオール等の脂肪族ジオール、分子量400~6,000の長鎖グリコールなどの単独ないし混合物が挙げられる。

【0011】芳香族ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリ(エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート/ブチレンイソフタレート)共重合体等のポリアルキレンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート、ポリ(ブチレンテレフタレート/ブチレンドデカジオート)共重合体等の脂肪族ジカルボン酸を含むポリアルキレンテレフタレート等が挙げられる。このうち、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレートが好ましく、最も好適に用いられるのは、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートである。

【0012】本発明で用いられる芳香族ポリエステルの分子量には特に制限はないが、好ましくはフェノールとテトラクロロエタンとの重量比1:1の混合溶媒を使用し濃度1g/dlとし30°Cで測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~3.0の範囲である。極限粘度がこの範囲よりも小さい場合には粘性が極端に低下し、逆にこの範囲よりも大きい場合には熔融粘度が大き過ぎて成形上問題を生じやすく好ましくない。

【0013】本発明における層間化合物は、層状珪酸塩をホストとし、4級アンモニウム塩をゲストとする層間化合物である。ここでホストとは基本骨格を形成する分子あるいはイオンからなる化合物を意味し、ゲストとはホストとの相互作用によってそれに組み込まれる分子あるいはイオンからなる化合物を意味する。陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩に4級アンモニウムイオンを挿入(インターカレーション)した層間化合物は、芳香族ポリエステルに対し極めて優れた劈開分散性を有し、芳香族ポリエステル組成物に対し、無機灰分量として0.5~10重量%含有されることにより、剛性に優れるだけでなく、剛性と延性との良好なバランスを有する芳香族ポリエステル組成物を与える。

【0014】本発明に用いられる層状珪酸塩としては、Al、Mg、Li等を含む八面体シート構造を2枚のSiO₄四面体シート構造がはさんだ形の2:1型が好適であり、具体的には、モンモリロナイト、ヘクトライト

and molecular weight 400 to 6,000 as diol component.

[0011] As aromatic polyester, you can list polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polyhexamethylene terephthalate, the poly cyclohexane dimethylene terephthalate or other polyalkylene terephthalate, poly(ethylene terephthalate / ethylene isophthalate) copolymer, poly(butylene terephthalate / butylene isophthalate) copolymer or other polyalkylene phthalate, polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate or other polyalkylene naphthalate and polyalkylene terephthalate etc which includes poly(butylene terephthalate / butylene dodeca dioate) copolymer or other aliphatic dicarboxylic acid. Fact that among these, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate and poly cyclohexane dimethylene terephthalate or other polyalkylene terephthalate are desirable, most are used for ideal is polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate.

[0012] There is not especially restriction in molecular weight of aromatic polyester which is used with this invention. intrinsic viscosity $[\eta]$ where you used mixed solvent of weight ratio 1:1 of preferably phenol and tetrachloroethane and made concentration 1 g/dl and measured with 30 °C is range of the 0.5 to 3.0. When intrinsic viscosity it is small in comparison with this range, toughness decreases, extremely, when conversely it is large in comparison with this range, melt viscosity being too large, in regard to formation to cause the problem is not desirable easily.

[0013] It is an intercalation compound where intercalation compound in this invention designates stratified silicate as the host, designates quaternary ammonium salt as guest. host compound which consists of molecule or ion which forms basic backbone is meant here, compound which consists of molecule or ion which is installed in that guest by interaction of the host is meant. cation exchange capacity intercalation compound it inserts (intercalation) quaternary ammonium ion has cleavage dispersivity which quite is superior vis-a-vis aromatic polyester not only being superior, gives the aromatic polyester composition which possesses satisfactory balance of stiffness and the ductility to stiffness 0.5 to 10 weight % by being contained in stratified silicate of the 30 milliequivalent / 100 g or more vis-a-vis aromatic polyester composition, as inorganic ash content.

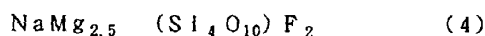
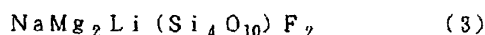
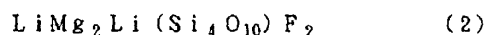
[0014] Is used for this invention as stratified silicate which, 2:1 type of shape where 2 SiO₄ tetrahedron sheet structure put between octahedron sheet structure which includes Al, Mg and Li etc is ideal, concretely, you can list montmorillonite (DANA

、フッ素ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、ステブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母、パーミキュライト、フッ素パーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。

【0015】中でも、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好ましく、特にLi型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性フッ素雲母が好ましい。Li型フッ素テニオライトは下記式(2)の組成、Na型フッ素テニオライトは下記式(3)の組成、Na型四珪素雲母は下記式(4)の組成に相当するが、式(2)、(3)及び(4)は理想的な組成を示したものであり、厳密に一致している必要はない。

【0016】

【化2】



【0017】尚、膨潤性フッ素雲母の具体例としては膨潤性合成雲母(コープケミカル(株)製、商品名ME100)が挙げられる。本発明においては、これらの層状珪酸塩の陽イオン交換容量(CEC)は通常30ミリ当量/100g以上であるが、より好ましくは50ミリ当量/100g以上、最も好ましくは70ミリ当量/100g以上である。陽イオン交換容量は、メチレンブルーの吸着量測定により求めることができる。陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g未満では、層状珪酸塩を構成する平面状の巨大分子層の間への4級アンモニウムイオンのインターカレーション量が不十分となり、芳香族ポリエステルへの層間化合物の分散が悪くなるため、芳香族ポリエステル組成物の強度や剛性が十分でなく成形表面外観も悪くなる。又、層状珪酸塩の陽イオン交換容量は、劈開性の点より200ミリ当量/100g以下であることが好ましい。

【0018】本発明に用いられる4級アンモニウムイオ

71.3.1a.2), hectorite (DANA 71.3.1b.4), fluorohectorite (DANA 71.3.1b.4), saponite (DANA 71.3.1b.2), beidellite (DANA 71.3.1a.1), the stevesite (DANA 71.3.1b.6) or other smectic clay, Li type fluorotaeniolite, Na type fluorotaeniolite, Na type tetrasilicofluoromica, Li type tetrasilicofluoromica or other swellable synthetic mica, vermiculite (DANA 71.2.2d.3), the fluorovermiculite and halloysite (DANA 71.1.1.4) etc, they are natural ones and, it is good being something which is synthesized.

[0015] montmorillonite (DANA 71.3.1a.2), hectorite (DANA 71.3.1b.4) or other smectic clay, Li type fluorotaeniolite, Na type fluorotaeniolite and Na type tetrasilicofluoromica or other swellable synthetic mica are desirable even among them, especially Li type fluorotaeniolite, Na type fluorotaeniolite and Na type tetrasilicofluoromica or other swellable fluoromica are desirable. As for Li type fluorotaeniolite composition of below-mentioned Formula (2), as for the Na type fluorotaeniolite composition of below-mentioned Formula (3), as for Na type tetrasilicofluoromica it is suitable to composition of below-mentioned Formula (4), but the Formula (2), (3) and (4) is something which shows ideal composition, it is not necessary to agree strictly.

[0016]

[Chemical Formula 2]

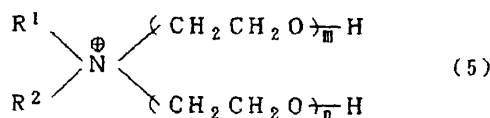
[0017] Furthermore you can list swellable synthetic mica (Co-Op Chemical Co. Ltd. (DB 69-059-9402) make and tradename ME100) as embodiment of swellable fluoromica. Regarding to this invention, cation exchange capacity (CEC) of these stratified silicate is 30 milliequivalent/100 g or more usually, but it is with a more preferably 50 milliequivalent/100 g or more and a most preferably 70 milliequivalent/100 g or more. To seek with adsorbed amount measurement of methylene blue it is possible the cation exchange capacity. cation exchange capacity under 30 milliequivalent/100g, intercalated amount of quaternary ammonium ion to between planar supramolecular layer which forms stratified silicate becomes insufficient, because dispersion of the intercalation compound to aromatic polyester becomes bad, strength and stiffness of aromatic polyester composition also molded surface external appearance becomes bad not to be a fully. As for cation exchange capacity of also, stratified silicate, it is desirable from point of the cleavability to be a 200 milliequivalent/100 g or less.

[0018] Quaternary ammonium ion which is used for this invention

ンは、通常ハロゲン化物イオンとの塩として取り扱われる。4級アンモニウムイオンの具体例としては、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等の同一のアルキル基を有する4級アンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリメチルエイコサニルアンモニウム、トリメチルオクタデセニルアンモニウム、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、トリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルアルキルアンモニウム、トリブチルドデシルアンモニウム、トリブチルテトラデシルアンモニウム、トリブチルヘキサデシルアンモニウム、トリブチルオクタデシルアンモニウム等のトリブチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデセニルアンモニウム、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム、ジブチルジドデシルアンモニウム、ジブチルジテトラデシルアンモニウム、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム、ジブチルジオクタデシルアンモニウム等のジブチルジアルキルアンモニウム、メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム、ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のジベンジルジアルキルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム、トリテトラデシルメチルアンモニウム等のトリアルキルメチルアンモニウム、トリオクチルエチルアンモニウム、トリドデシルエチルアンモニウム等のトリアルキルエチルアンモニウム、トリオクチルブチルアンモニウム、トリデシルブチルアンモニウム等のトリアルキルブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム等の芳香環を有する4級アンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム、下記式(5)で示されるジアルキルビス(PEG)アンモニウム

[0019]

[化3]



on is handled usually as the salt of halide compound ion. As embodiment of quaternary ammonium ion, tetraethyl ammonium, It possesses tetra butyl ammonium or other same alkyl group quaternary ammonium, trimethyl octyl ammonium, trimethyl decyl ammonium, trimethyl dodecyl ammonium, trimethyl tetradecyl ammonium, trimethyl hexadecyl ammonium, trimethyl octadecyl ammonium, trimethyl eicosanyl ammonium, trimethyl octadecenyl ammonium, trimethyl octadecadienyl ammonium or other trimethyl alkyl ammonium, triethyl dodecyl ammonium, triethyl tetradecyl ammonium, triethyl hexadecyl ammonium, triethyl octadecyl ammonium or other triethyl alkyl ammonium, tributyl dodecyl ammonium, tributyl tetradecyl ammonium, tributyl hexadecyl ammonium, tributyl octadecyl ammonium or other tributyl alkyl ammonium, dimethyl dioctyl ammonium, dimethyl di decyl ammonium, dimethyl di tetradecyl ammonium, dimethyl dihexadecyl ammonium, dimethyl dioctadecyl ammonium, dimethyl di octadecenyl ammonium, dimethyl di octadecadienyl ammonium or other dimethyl dialkyl ammonium, the diethyl di dodecyl ammonium, diethyl di tetradecyl ammonium, diethyl dihexadecyl ammonium, diethyl dioctadecyl ammonium or other diethyl dialkyl ammonium, dibutyl di dodecyl ammonium, dibutyl di tetradecyl ammonium, the dibutyl dihexadecyl ammonium, dibutyl dioctadecyl ammonium or other dibutyl dialkyl ammonium, methylbenzyl dihexadecyl ammonium or other methylbenzyl dialkyl ammonium, dibenzyl dihexadecyl ammonium or other dibenzyl dialkyl ammonium, trioctyl methyl ammonium, tridodecyl methyl ammonium, the tri tetradecyl methyl ammonium or other trialkyl methyl ammonium, trioctyl ethyl ammonium, tridodecyl ethyl ammonium or other trialkyl ethyl ammonium, trioctyl butyl ammonium and tridecyl butyl ammonium or other trialkyl butyl ammonium, the quaternary ammonium of quaternary ammonium and trimethyl phenyl ammonium or other aromatic amine derivation which possess the trimethyl benzyl ammonium or other aromatic ring, is shown with below-mentioned Formula (5) dialkyl bis (PEG) ammonium which

[0019]

[Chemical Formula 3]

【0020】(但し、式(5)中、 R^1 、 R^2 は独立に炭素数18以下のアルキル基を表し、 m 、 $n > 1$ なる整数である。また $2 < m + n < 60$ 、好ましくは $10 \leq m + n \leq 30$ であり、[PEG]はポリエチレングリコール鎖を表し、以下も同様である。)式(5)で示されるジアルキルビス(PEG)アンモニウムとしては、具体的にはジメチルビス[PEG]アンモニウム、ジエチルビス[PEG]アンモニウム、ジブチルビス[PEG]アンモニウム、メチルエチルビス[PEG]アンモニウム、メチルブチルビス[PEG]アンモニウム、メチルオクタデシルビス[PEG]アンモニウム等のポリエチレングリコール鎖を有する4級アンモニウム、メチルピリジニウム、メチルキノリニウム等の複素芳香環を有するオニウム等のイオンが挙げられる。中でもトリメチルジドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリエチルジドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、トリエチルオクタデシルアンモニウム等の炭素数12以上30以下のアルキル基を1分子中に1つ有する4級アンモニウムのイオン、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等の炭素数12以上30以下のアルキル基を1分子中に2つ有する4級アンモニウム、ジメチルビス[PEG]アンモニウム、メチルエチルビス[PEG]アンモニウム、メチルドデシルビス[PEG]アンモニウム、メチルオクタデシルビス[PEG]アンモニウム等のポリエチレングリコール鎖を有する4級アンモニウム等のイオンが芳香族ポリエステル組成物の靱性保持の点から好ましく、より好ましくは、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等の炭素数16以上のアルキル基を1分子中に1つ有する4級アンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等の炭素数14以上25以下のアルキル基を1分子中に2つ有する4級アンモニウム、ジメチルビス[PEG]アンモニウム、メチルドデシルビス[PEG]アンモニウム等のポリエチレングリコール鎖を有する4級アンモニウム等のイオンであり、最も好ましくはトリメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ジメチルジヘキサデシルアンモニウムイオン、ジメチルジオクタデシルアンモニウムイオン、メチルドデシルビス[PEG]アンモニウムイオンである。なお、これらの4級アンモニウムイオンは、単独でも複数種類の混合物としても使用できる。

【0021】本発明における、陽イオン交換容量が30

[0020] (However, formula (5) It is a integer where in, R_1 , R_2 displays alkyl group of carbon number 18 or fewer in independence, becomes $m, n > 1$. In addition it is a $2 < m + n < 60$ and a preferably $10 \leq m + n \leq 30$, (PEG) displays polyethylene glycol chain, also or less of is similar. Concretely dimethyl bis (PEG) ammonium, diethyl bis (PEG) ammonium, dibutyl bis (PEG) ammonium, methylethyl bis (PEG) ammonium, methyl dodecyl bis (PEG) ammonium, you can list quaternary ammonium which possesses methyl octadecyl bis (PEG) ammonium or other polyethylene glycol chain and the onium or other ion which possesses methylpyridinium and methyl quinolinium or other heteroaromatic ring as dialkyl bis (PEG) ammonium which is shown with Formula (5). Even among them trimethyl dodecyl ammonium, trimethyl tetradecyl ammonium, trimethyl hexadecyl ammonium, trimethyl octadecyl ammonium, triethyl dodecyl ammonium, triethyl tetradecyl ammonium, triethyl hexadecyl ammonium, alkyl group of triethyl octadecyl ammonium or other carbon number 12 or more 30 or below in 1 molecule one it possesses ion of quaternary ammonium which, dimethyl di dodecyl ammonium, dimethyl di tetradecyl ammonium, dimethyl di hexadecyl ammonium, dimethyl di octadecyl ammonium, diethyl di dodecyl ammonium, diethyl di tetradecyl ammonium, diethyl di hexadecyl ammonium, two it possesses alkyl group of diethyl di octadecyl ammonium or other carbon number 12 or more 30 or below in 1 molecule quaternary ammonium, dimethyl bis (PEG) ammonium, methylethyl bis (PEG) ammonium, methyl dodecyl bis (PEG) ammonium, quaternary ammonium or other ion which possesses methyl octadecyl bis (PEG) ammonium or other polyethylene glycol chain from point of toughness retention of aromatic polyester composition desirable, alkyl group of more preferably, trimethyl hexadecyl ammonium and trimethyl octadecyl ammonium or other carbon number 16 or more in 1 molecule one the alkyl group of quaternary ammonium, dimethyl di tetradecyl ammonium, dimethyl di hexadecyl ammonium and dimethyl di octadecyl ammonium or other carbon number 14 or more 25 or less which it possesses two quaternary ammonium and dimethyl bis (PEG) ammonium which it possesses, it is a quaternary ammonium or other ion which possesses methyl dodecyl bis (PEG) ammonium or other polyethylene glycol chain in the 1 molecule, is a most preferably trimethyl octadecyl ammonium ion, a dimethyl di hexadecyl ammonium ion, a dimethyl di octadecyl ammonium ion and a methyl dodecyl bis (PEG) ammonium ion. Furthermore, even with alone as blend of multiple kinds you can use these quaternary ammonium ion.

[0021] In this invention, intercalation compound where cation

ミリ当量／100g以上の層状珪酸塩をホストとし4級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物は、有機オニウムイオンを負の層格子および交換可能なカチオンを含有する粘土と反応させる公知の技術（例えば特公昭61-5492号公報、特開昭60-42451号公報等参照）により製造することができる。層状珪酸塩の層間への4級アンモニウムイオンの挿入は、極性溶媒、好ましくは水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のプロトン性溶媒及びこれら2種以上の混合溶媒中で進行するイオン交換反応による。本発明の層間化合物の製造に好ましい溶媒は、水、メタノール、エタノールであるが4級アンモニウム塩の溶解度が極端に低くならない限り水が最適である。

【0022】4級アンモニウムイオンは、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常1～3当量、好ましくは1.0～1.5当量反応させる。反応の収率（挿入率）は4級アンモニウムイオンの溶媒への溶解度や反応温度により若干異なる。生成する層間化合物中の4級アンモニウムイオンの量は、原料の層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し0.8～2.0当量の範囲であれば特に制限はないが、通常の反応条件では1.0～1.3当量となる。この量が0.8当量よりも少ないと、芳香族ポリエステルへの分散性が低下し、2.0当量より多いと4級アンモニウムイオン由来の遊離化合物が顕著となり、成形時の熱安定性低下、発煙、金型汚染、臭気等の原因となる。

【0023】生成した層間化合物は、4級アンモニウムイオンの挿入反応後、層間以外に残存する余分なイオンを除去するために、溶媒中での攪拌洗浄工程と遠心分離や濾過等の分離工程を繰り返すパッチ洗浄、あるいは連続的に溶媒を流して洗浄する連続洗浄等の適切な方法による精製を行なう。精製度は、例えば4級アンモニウムハライドを原料とした場合、硝酸銀水溶液を洗液に加えて白色のハロゲン化銀の生成が見られなくなることで確認できる。この精製が不十分な場合、4級アンモニウムイオン由来の遊離化合物による成形時の熱安定性低下、発煙、金型汚染、臭気等の原因となる。また層間化合物の精製後の水分量は、芳香族ポリエステルとの混合時の加水分解等の望ましくない副反応を低減するために、10wt%以下、好ましくは5wt%以下、さらに好ましくは3wt%以下に制御する。該水分量が10wt%を超えると、芳香族ポリエステルの加水分解による分子量低下が顕著となり、芳香族ポリエステル組成物の靱性が大きく低下する。

exchange capacity designates stratified silicate of the 30 milliequivalent / 100 g or more as host and designates quaternary ammonium ion as guest can produce the organic onium ion with known technology (Reference such as for example Japan Examined Patent Publication Sho 61 - 5492 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Showa 60 - 42451 disclosure) which reacts with clay which contains negative layer lattice and exchangeable cation. Insertion of quaternary ammonium ion to interlayer of stratified silicate, polar solvent and the preferably water, methanol, depends on ion exchange reaction which is advanced in mixed solvent of ethanol, propanol, butanol or other protic solvent and these 2 kinds or more. Desirable solvent, water, methanol, is ethanol in production of intercalation compound of this invention, but if solubility of quaternary ammonium salt does not become extremely low, water is optimum.

[0022] Usually quaternary ammonium ion, 1 to 3 equivalent and preferably 1.0 to 1.5 equivalent reacts vis-a-vis cation exchange capacity of stratified silicate. yield (intercalation ratio) of reaction differs somewhat depending upon solubility and the reaction temperature to solvent of quaternary ammonium ion. If quantity of quaternary ammonium ion in intercalation compound which it forms is range of the 0.8 to 2.0 equivalent vis-a-vis cation exchange capacity of stratified silicate of starting material, there is not especially restriction. With conventional reaction condition it becomes 1.0 to 1.3 equivalent. When this quantity it is little in comparison with 0.8 equivalent, the dispersivity to aromatic polyester decreases, when it is more than 2.0 equivalent, the free compound of quaternary ammonium ion derivation becomes remarkable, becomes thermal stability decrease, the smoke emission, mold fouling and odor or other cause when forming.

[0023] As for intercalation compound which it forms, in order to remove excess ion which remains after intercalation reaction of quaternary ammonium ion and other than interlayer, letting flow solvent to agitation washing step in solvent, and batch washing or continuous which repeats centrifugal separation and filtration or other separation step it does refining with continuous washing or other appropriate method which you wash. When for example quaternary ammonium halide is designated as starting material, you can verify purity, by fact that formation of silver halide of white stops being seen the silver nitrate aqueous solution in addition to washing liquid. This refining in case of insufficient, it becomes thermal stability decrease, the smoke emission, mold fouling and odor or other cause when forming with free compound of quaternary ammonium ion derivation. In addition water content after refining intercalation compound, hydrolysis or other when mixing with aromatic polyester in order to decrease desirable side reaction, 10 wt% or less and the preferably 5 wt% or less, furthermore controls in preferably 3 wt% or less. When said

【0024】本発明に使用する層間化合物は、精製後の最大粒径を500 μm 以下、好ましくは100 μm 以下、更に好ましくは50 μm 以下、最も好ましくは10 μm 以下に粉碎しておくことは剪断効率の異なる幅広い分散方法に適用するためにも望ましいことである。本発明の芳香族ポリエステル組成物においては、該層間化合物を芳香族ポリエステル組成物に対し無機灰分量として通常0.5～10重量%、好ましくは0.7～5重量%、さらに好ましくは1～3重量%含有させる。無機灰分量は、芳香族ポリエステル組成物の有機成分を650℃の電気炉内で完全に焼失せしめた残渣の重量分率から求めることができる。該無機灰分量が0.5重量%未満の場合には弾性率の向上が顕著でなく、一方10重量%を超えると層間化合物中の4級アンモニウムイオン成分の影響でマトリックス芳香族ポリエステルの劣化が促進され成形に支障を来す等の欠点があり好ましくない。なお、該層間化合物は各々単独で用いてもよく併用してもよい。層間化合物の配合量としては、芳香族ポリエステル100重量部に対して、0.5～40重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。

【0025】本発明において、層間化合物と芳香族ポリエステルとの混合方法には特に制限はないが、混合方法としては芳香族ポリエステルが溶融された状態であって機械的剪断下に行われることが好ましい。例えば、重合前の芳香族ポリエステル原料に添加後芳香族ポリエステルの溶融重合とともに攪拌混合する方法、芳香族ポリエステルの溶融重合途中ないしは溶融重合後チップ化前に添加し攪拌混合する方法、あるいはチップ化後の芳香族ポリエステルに添加し押出機等の混練機にて溶融混合する方法等任意の方法で混合可能であるが、生産性、簡便性、汎用性から混練機を用いた方法が好ましい。中でも、剪断効率の高い二軸押出機の使用が好ましく、該層間化合物に含まれる水分を効率的に除去できるペント付き二軸押出機の使用が最適である。

【0026】本発明の芳香族ポリエステル組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて必要に応じ常用

water content exceeds 10 wt%, molecular weight decrease due to hydrolysis of the aromatic polyester becomes remarkable, toughness of aromatic polyester composition decreases largely.

[0024] As for intercalation compound which is used for this invention, maximum particle diameter after refining the 500 μm or less and preferably 100 μm or less, furthermore in preferably 50 μm or less and most preferably 10 μm or less as for the powder fragment doing it is a desirable thing even in order to apply to the broad dispersing method where shear efficiency differs. Regarding aromatic polyester composition of this invention, compound between said layer vis-a-vis aromatic polyester composition usually 0.5 to 10 weight % and preferably 0.7 to 5 weight %, furthermore the preferably 1 to 3 wt% it contains as inorganic ash content. As for inorganic ash content, completely to seek from weight proportion of residue which the burn loss is done it is possible organic component of aromatic polyester composition inside the electric furnace of 650 °C. When said inorganic ash content is under 0.5 weight %, when improvement of modulus not to be remarkable, it exceeds 10 weight % on one hand, there is a or other deficiency where deterioration of matrix aromatic polyester is promoted with influence of the quaternary ammonium ion component in intercalation compound and causes hindrance to formation and is not desirable. Furthermore, using compound between said layer even when it is possible to jointly use well with each alone. As compounded amount of intercalation compound, it is a 0.5 to 40 parts by weight, a preferably 0.5 to 20 parts by weight and a more preferably 0.5 to 10 parts by weight vis-a-vis aromatic polyester 100 parts by weight.

[0025] Regarding to this invention, there is not especially restriction in the mixing method of intercalation compound and aromatic polyester. Being a state where aromatic polyester is melted as mixing method it is desirable to be done under mechanical shear. In aromatic polyester starting material before for example polymerizing after adding with melt polymerization of the aromatic polyester method where it agitates mixes. Method melt polymerization middle of aromatic polyester or after melt polymerization of adding before making into a chip and it agitates mixing. Or it adds to aromatic polyester after making into a chip and with extruder or other kneader it is blendable with method of option such as method which melting and mixing is done, but method which uses kneader from productivity, simplicity and the commodity is desirable. Use of vented extruder which can remove water where, use of twin screw extruder whose shear efficiency is high is desirable even among them, is included in compound between said layer in efficient is optimum.

[0026] If, object of this invention is not impaired in aromatic polyester composition of this invention, in usual various added

の各種添加成分、例えばガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、雲母等の無機粉体、各種可塑剤、安定剤、着色剤、難燃剤等を添加できる。更に、本発明の芳香族ポリエステル組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて必要に応じ通常の芳香族ポリエステルにブレンドされる熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマー、例えばポリアミド樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ基を有する化合物で変性されたポリオレフィン樹脂、ポリエステルエラストマー、エポキシ基を有する化合物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマー、アクリルゴム、コアシェル型アクリルゴム等を加えてもよい。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本特許はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0028】〔評価項目と測定方法〕

〔引っ張り試験〕ASTM D-638によった。降伏強度（YSと略記、単位 kg/cm^2 ）と破断伸び（UEと略記、単位％）を測定した。

【0029】〔曲げ試験〕ASTM D-790によった。降伏強度（FSと略記、単位 kg/cm^2 ）と曲げ弾性率（FMと略記、単位 kg/cm^2 ）を測定した。

〔酸素透過速度〕米国MOCON社製酸素透過試験機OX-TRAN10/50Hにより23℃、相対湿度90％の条件で測定した。測定には、熱プレス成形により約100 μm 厚としたフィルムを使用し、結果は25 μm 厚当たりに換算し1 m^2 、24時間当たりの酸素透過量として表した。

〔表面外観観察〕目視評価により射出成形品及びプレスフィルムの表面の平滑性を比較した。

〔組成物の無機灰分量〕組成物の成形片約1.5gを精秤し、650℃の電気炉内で完全に有機物を焼失した後の残渣の重量分率から求めた。

component, for example glass fiber, carbon fiber or other inorganic fiber, glass flake, the glass beads, mica or other inorganic powder and various plasticizer, stabilizer, colorant and the flame retardant etc can be added according to need. Furthermore, In aromatic polyester composition of this invention, If object of this invention is not impaired, according to need in the conventional aromatic polyester blend are done thermoplastic resin and thermoplastic elastomer which, With compound which possesses for example polyamide resin, aromatic polycarbonate resin, ABS resin, the polyphenylene ether resin, polyarylene sulfide resin, epoxy resin, phenoxy resin, maleic anhydride-modified polyolefin resin and epoxy group including styrenic thermoplastic elastomer, acrylic rubber and core shell type acrylic rubber etc which the modified are done with compound which possesses polyolefin resin, polyester elastomer and the epoxy group which modified are done it is good.

[0027]

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but if this patent does not exceed gist, it is not something which is limited in Working Example below.

[0028] (evaluation criteria and measurement method)

[Tensile test] It depended on ASTM D-638. yield strength (YS and brief description and unit kg/cm^2) with break elongation (UE and brief description and unit %) was measured.

[0029] [Bending test] It depended on ASTM D-790. yield strength (FS and brief description and unit kg/cm^2) with flexural modulus (FM and brief description and unit kg/cm^2) was measured.

[Oxygen permeation rate] It measured with condition of 23 °C and relative humidity 90 % due to the United States MOCON supplied oxygen permeation tester OX - TRAN10/50H. You used film which is made approximately 100 μm thick with hot pressing to measurement, result converted to such as 25 μm thick and you displayed as oxygen permeability per 1 m^2 and 24 hours.

[Surface external appearance observation] Smoothness of surface of injection molded article and press film was compared with the visual evaluation.

[Inorganic ash content of composition] Molded piece approximately 1.5g of composition precisely weighing was done, inside the electric furnace of 650 °C completely burn off after doing organic substance, was sought from weight proportion of

【0030】〔使用した層状珪酸塩〕使用した層状珪酸塩の名称、鉱物名、種類、メチレンブルー吸着法により測定した陽イオン交換容量（CECと略記）、メーカーを表1に記載した。

【0031】

【表1】

表1

名 称	鉱 物 名	種 類	CEC ¹⁾	メーカ
オスモスN	モンモリロナイト	天然	100	白石工業（株）
クニピアF	モンモリロナイト	天然	120	クニミネ工業（株）
ME100	膨潤性フッ素雲母	合成	80	コープケミカル（株）
ダイモナイト	膨潤性フッ素雲母	合成	14	トビー工業（株）
A-61	雲母	天然	イオン交換性なし	山口雲母工業所（株）

1) ミリ当量/100g

【0032】〔層間化合物の調製法〕層状珪酸塩約100gを精秤しこれを室温の水10リットルに撹拌分散し、ここに層状珪酸塩のCECの1.4倍当量のアンモニウムイオンの塩酸塩を添加して6時間撹拌した。精製した沈降性の固体を濾別し、次いで30リットルの脱塩水中で撹拌洗浄後再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を少なくとも3回行い、洗液の硝酸銀試験で塩化物イオンが検出されなくなるのを確認した。得られた固体は3～7日の風乾後乳鉢で粉碎し、更に50℃の温風乾燥を3～10時間行い再度乳鉢で粉碎した。乾燥条件はゲストのアンモニウムイオンの種類により変動するが、最大粒径が100μm程度となる粉碎性の確保と、窒素気流下120℃で1時間保持した場合の熱重量減少で評価した残留水分量が2～3wt%となることを指標とした。層間化合物の配合量については、まず層間化合物中の灰分量を、窒素気流下500℃で3時間保持した場合の残渣の重量分率を測定し、この値をもとに組成物中の灰分量（理論灰分量）が所定の値になるように調整した。

residue.

【0030】〔You used stratified silicate〕Cation exchange capacity which was measured title of stratified silicate which you use, mineral name, due to types and methylene blue adsorption method (CEC brief description), maker was stated in the Table 1.

【0031】

〔Table 1〕

1) milliequivalent /100g

【0032】〔Preparation method of intercalation compound〕Precisely weighing it did stratified silicate approximately 100g and this it agitated dispersed in water 10 liter of room temperature, added acetate of the ammonium ion of 1.4-fold equivalent of CEC of stratified silicate here and 6 hours agitated. It filtered solid of sedimentary which it refined, after agitation washing filtered next again in desalted water of 30 liter. thrice it did this washing and operation of filtration at least, it verified that chloride ion stops being detected with silver nitrate test of washing liquid. with mortar after air dry of 3 to 7 day, powder fragment it did solid which is acquired furthermore 3 to 10 hours did hot air drying of the 50 °C and powder fragment did for second time with mortar. drying condition fluctuates with types of ammonium ion of guest, but the 1 hour it designated that residual water content which is appraised with thermogravimetric loss when you keep becomes 2 to 3 wt% as index with 120 °C under guaranteeing and nitrogen stream of grinding behavior where maximum particle diameter becomes the 100 μm extent. Concerning compounded amount of intercalation compound, it measured weight proportion of residue when ash content in intercalation compound, 3 hours is kept first with 500 °C under nitrogen stream, this value in order on basis of for ash content (theoretical ash content) in the composition to become specified value, it adjusted.

【0033】〔実施例1～5〕ポリブチレンテレフタレート（ノバドウル5020、三愛化成（株）製、ノバドウルは登録商標〔n〕=1、2）のチップと表2に示した層間化合物とを理論灰分量が2wt%となる様に配合し、東芝機械（株）製の二軸押出機TEM35Bにより、バレル温度設定250℃、スクリュ回転数150rpmの条件で溶融混練しチップ化した。得られたチップは日本製鋼所（株）製の射出成形機J28SAにより、バレル温度260℃、金型表面実測温度82～84℃、射出／冷却＝15／15秒、射出速度最大の条件で成形し、引張試験、曲げ試験、表面外観観察を行い評価した。又、組成物の無機灰分量を求めた。

【0034】〔実施例6〕実施例1において、層間化合物としてME100とメチルドデシルビス〔PEG〕アンモニウム（表2脚注1参照）クロリドより得られるものを使用し、理論灰分量を1.6wt%とした以外は実施例1と同様に行った。

〔実施例7〕実施例4において、理論灰分量を0.7wt%とした以外は実施例4と同様に行った。

〔実施例8〕実施例1において、理論灰分量を5wt%とした以外は実施例1と同様に行った。

【0035】〔比較例1〕実施例1において、層間化合物の代わりにME100を使用した以外は実施例1と同様に行った。

〔比較例2〕実施例5において、層間化合物の代わりにオスモスNを使用した以外は実施例1と同様に行った。

〔比較例3〕実施例5において、理論灰分量を0.05wt%とした以外は実施例5と同様に行った。

【0036】〔比較例4〕実施例5において、理論灰分量を11wt%とした以外は実施例5と同様に行った。

〔比較例5〕実施例1において、層間化合物としてダイモニイトとトリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドより得られるものを使用した以外は実施例1と同様に行った。

[0033] [Working Example 1 to 5] In order for theoretical ash content to become 2 wt%, it combined chip of the polybutylene terephthalate (Novadur 5020, Mitsubishi Kasei Corporation make and as for Novadur registered trademark [n]=1,2), and intercalation compound which is shown in Table 2 melt mixing it did with condition of barrel temperature setting 250 °C and screw rotation rate 150 rpm with twin screw extruder TEM35B of the Toshiba Machine Co. Ltd. (DB 69-055-0983) make, making into a chip did. as for chip which is acquired barrel temperature 260 °C, mold surface actual measurement temperature 82 to 84 °C and the injection / cooling = 15/15 second, it formed with injection speed maximum condition with injection molding machine J28SA of the The Japan Steel Works Ltd. (DB 69-056-8472) Ltd. make, did tensile test, bending test and surface external appearance observation and appraised. inorganic ash content of also, composition was sought.

[0034] [Working Example 6] ME100 and methyl dodecyl bis (PEG) ammonium (Table 2 note 1) reference) you used those which are acquired from chloride in Working Example 1, as intercalation compound, other than designating theoretical ash content as 1.6 wt%, you did in same way as the Working Example 1.

[Working Example 7] In Working Example 4, other than designating theoretical ash content as 0.7 wt%, it did in the same way as Working Example 4.

[Working Example 8] In Working Example 1, other than designating theoretical ash content as 5 wt%, it did in the same way as Working Example 1.

[0035] [Comparative Example 1] In Working Example 1, other than using ME100 in place of intercalation compound, it did in same way as Working Example 1.

[Comparative Example 2] In Working Example 5, other than using Osmos N in place of intercalation compound, it did in same way as Working Example 1.

[Comparative Example 3] In Working Example 5, other than designating theoretical ash content as 0.05 wt%, it did in the same way as Working Example 5.

[0036] [Comparative Example 4] In Working Example 5, other than designating theoretical ash content as 11 wt%, it did in the same way as Working Example 5.

[Comparative Example 5] Other than using those which are acquired it did in same way as the Working Example 1 from Dimonite and trimethyl octadecyl ammonium chloride in Working Example 1, as intercalation compound.

【0037】〔比較例6〕実施例1において、層間化合物を2wt%用いる代わりにA-61を5wt%使用する以外は実施例1と同様に行った。

〔比較例7〕実施例1において、層間化合物としてクニピアFと12-アミノドデカン酸塩より得られるものを使用し、理論灰分を1.6wt%とした以外は実施例1と同様に行った。

【0038】〔比較例8〕実施例1において、層間化合物としてクニピアFと12-アミノドデカン酸塩より得られるものを使用し、理論灰分を1.6wt%とし、同時に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、シラン系カップリング剤A-187）を0.025wt%添加した以外は実施例1と同様に行った。

【0039】〔比較例9〕実施例1において、層間化合物としてクニピアFと12-アミノドデカン酸塩より得られるものを使用し、理論灰分を1.6wt%とし、同時にポリカプロラクトン（ダイセル化学（株）製、プラクセルH1P、プラクセルは登録商標、分子量1万）を2.5wt%添加した以外は実施例1と同様に行った。

【0040】〔比較例10〕実施例5において、層間化合物のアンモニウムイオンとしてステアリアルアミンを使用した以外は実施例5と同様に行った。

〔比較例11〕実施例5において、層間化合物のアンモニウムイオンとしてアニリンの塩酸塩を使用した以外は実施例5と同様に行った。

〔比較例12〕実施例1において、層間化合物を加えない以外は実施例1と同様に行った。

【0041】

[0037] [Comparative Example 6] In Working Example 1, 5 wt % other than using A-61, it did in same way as Working Example 1 instead of 2 wt% using intercalation compound.

[Comparative Example 7] You used those which are acquired from Kunipia F and 12-aminododecanoic acid hydrochloride in the Working Example 1, as intercalation compound, other than designating theoretical ash content as 1.6 wt%, you did in same way as Working Example 1.

[0038] [Comparative Example 8] You used those which are acquired from Kunipia F and 12-aminododecanoic acid hydrochloride in the Working Example 1, as intercalation compound, designated theoretical ash content as 1.6 wt%, simultaneously the 0.025 wt% other than adding 3 - glycidyl oxypropyl trimethoxysilane (Nippon Unicar Co. Ltd. (DB 69-059-3355) make and silane coupling agent A - 187), you did in same way as the Working Example 1.

[0039] [Comparative Example 9] You used those which are acquired from Kunipia F and 12-aminododecanoic acid acetate in the Working Example 1, as intercalation compound, designated theoretical ash content as 1.6 wt%, simultaneously the 2.5 wt% other than adding polycaprolactone (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make, as for Placel H1P and Placel registered trademark and molecular weight 10,000), you did in same way as the Working Example 1.

[0040] [Comparative Example 10] Other than using stearylamine in Working Example 5, as ammonium ion of intercalation compound, it did in same way as Working Example 5.

[Comparative Example 11] Other than using acetate of aniline in Working Example 5, as ammonium ion of the intercalation compound, it did in same way as Working Example 5.

[Comparative Example 12] In Working Example 1, it did beside intercalation compound is not added in same way as the Working Example 1.

[0041]

【表 2】

[Table 2]

表 2

No.	層 間 化 合 物			その他の 添加成分 (wt%)	無 機 灰分量 (wt%)	機 械 的 物 性				表面外観
	層 状 珪酸塩	アンモニウムイオン	配合量 * (重量部)			YS	UE	FS	FM	
実施例 1	MB100	ジメチルジオクタデシルアンモニウム	3.5	—	2.02	560	42	850	29800	光沢あり
" 2	MB100	トリメチルオクタデシルアンモニウム	3.5	—	2.08	560	34	860	30200	同 上
" 3	MB100	トリメチルドデシルアンモニウム	3.2	—	2.10	580	25	870	30500	同 上
" 4	MB100	トリメチルオクタデシルアンモニウム	2.9	—	1.95	580	18	870	29400	同 上
" 5	MB100	トリメチルオクタデシルアンモニウム	3.2	—	1.97	580	23	870	29100	同 上
" 6	MB100	¹⁾ メチルドデシルビス[PBG] アンモニウム	2.8	—	1.56	550	41	830	28600	同 上
" 7	MB100	メチルドデシルビス[PBG] アンモニウム	1.1	—	0.64	560	148	820	25400	同 上
" 8	MB100	ジメチルジオクタデシルアンモニウム	8.9	—	4.80	650	8	1010	35500	同 上

* 芳香族ポリエステル 100 重量部当りの配合量

【0042】

[0042]

【表 3】

[Table 3]

表 2 つづき

No.	層 間 化 合 物			その他の 添加成分 (wt%)	無 機 灰分量 (wt%)	機 械 的 物 性				表面外観
	層 状 珪酸塩	アンモニウムイオン	配合量 * (重量部)			YS	UE	FS	FM	
比較例 1	MB100	—	2.4	—	2.30	530	48	820	26900	やや曇る
" 2	MB100	—	2.2	—	2.17	530	19	830	26800	粒状物あり
" 3	MB100	トリメチルオクタデシルアンモニウム	0.67	—	0.41	540	175	810	24800	光沢あり
" 4	MB100	トリメチルオクタデシルアンモニウム	17.8	—	10.3	(溶融した状態で成形することができない)				
" 5	ダイライト	トリメチルオクタデシルアンモニウム	2.7	—	2.14	540	19	830	27000	光沢あり
" 6	A-61	—	5.3	—	5.07	600	9	870	32200	鱗片状物あり
" 7	ケニツ	HOOC-(CH ₂) ₁₁ -NH ₃ ⁺	2.4	—	1.60	560	15	850	27500	光沢あり
" 8	ケニツ	HOOC-(CH ₂) ₁₁ -NH ₃ ⁺	2.4	¹⁾ A-187 (0.025)	1.59	560	17	840	27100	同 上
" 9	ケニツ	HOOC-(CH ₂) ₁₁ -NH ₃ ⁺	2.4	¹⁾ 利ガロマトン(2.5)	1.61	500	28	740	24500	同 上
" 10	MB100	C ₁₈ H ₃₇ NH ₃ ⁺	2.8	—	2.02	580	9	870	29200	同 上
" 11	MB100	φNH ₃ ⁺	2.7	—	1.93	570	10	870	28700	同 上
" 12	—	—	0	—	0.00	520	>200	810	24000	同 上

* 芳香族ポリエステル 100 重量部当りの配合量

【0043】 1) [PEG] はポリエチレングリコール鎖を意味する。(CH₂CH₂O) ユニットの総数は 1 分子中約 15 であった。

[0043] 1) (PEG) polyethylene glycol chain is meant. total number of (CH₂CH₂O) unit was approximately 15 in 1 molecule.

2) 日本ユニカー (株) 製シラン系カップリング剤: 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン。

2) Nippon Unicar Co. Ltd. (DB 69-059-3355) make silane coupling agent :3 - glycidyl oxypropyl trimethoxysilane .

3) ダイセル化学 (株) 製 PLACCEL-HIP (分子量 1 万)。

3) Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make Placel - HIP (molecular weight 10,000).

【0044】〔実施例9〕実施例6において、ポリブチレンテレフタレートに代りにポリエチレンテレフタレート (RT543、日本ユニベツト (株) 製 $[\eta] = 0.8$) を使用し、理論灰分量を 1.6 wt% の代わりに 3 wt% とし、二軸押出機のパレル温度設定を 280°C とした以外は実施例6と同様にして溶融混練を行い組成物のチップを得た。この組成物の酸素透過速度を 280°C で成形したプレスフィルムにより測定し、プレスフィルムの外観観察も行った。また東芝機械 (株) 製の射出成形機 J28SA により、パレル温度 280°C、金型表面実測温度 28~32°C、射出/冷却 = 10/20 秒、射出速度最大の条件で引張試験片を成形し、引張試験を行った。

[0044] [Working Example 9] In Working Example 6, polyethylene terephthalate (RT543 and Japan Unipet Co., Ltd. make $[\eta] = 0.8$) was used in place of polybutylene terephthalate, theoretical ash content was designated as 3 wt% in place of 1.6 wt%, other than designating barrel temperature setting of twin screw extruder as 280°C, melt mixing was done and with as similar to Working Example 6 chip of composition was acquired. It measured oxygen permeation rate of this composition due to press film which formed with the 280°C, did also external appearance observation of press film. In addition barrel temperature 280°C, mold surface actual measurement temperature 28 to 32°C and injection/cooling = 10/20 second, the tensile test piece it formed with injection speed maximum condition with injection molding machine J28SA of Toshiba Machine Co. Ltd. (DB 69-055-0983) make, did the tensile test.

【0045】〔比較例13〕実施例9において、層間化合物の代わりに ME100 を用いる以外は実施例9と同様に行った。

[0045] [Comparative Example 13] In Working Example 9, other than using ME100 in place of intercalation compound, it did in same way as Working Example 9.

〔比較例14〕実施例9において、層間化合物を用いないこと以外は実施例9と同様に行った。

[Comparative Example 14] In Working Example 9, it did other than thing which does not use intercalation compound in same way as Working Example 9.

【0046】

[0046]

〔表4〕

[Table 4]

表 3

	層間化合物		無機灰分量 (wt%)	機械的物性			酸素透過速度 (cc/m ² ・24h)	フィルム外観	
	層状 硅酸塩	4級アンモニウムイオン		YS	UE	FM		透明感	表面
実施例9	ME100	メチルデシルビス[PEG] アンモニウム	3.10	570	240	29700	120	透明	平滑
比較例13	ME100	—	2.97	570	250	27700	150	白濁	粒状物あり
比較例14	—	—	0.00	530	250	18800	160	透明	平滑

【0047】1) 表2の脚注参照。

[0047] 1) note reference of Table 2.

【0048】

[0048]

〔発明の効果〕本発明の芳香族ポリエステル組成物は、強度や弾性率の向上が顕著であり、しかも引張破断伸び

[Effects of the Invention] As for aromatic polyester composition of this invention, improvement of strength and modulus

に示される靱性の低下が少なく射出成形品の表面外観も良好であり、低比重、良好な表面外観、高強度、高剛性、高靱性、高ガスバリアー性の特徴を生かして、様々な機械部品、自動車部品、電気電子部品、フィルム、包材、繊維等に应用されるものである。

【0049】又、本発明の組成物の熔融ストランドの紡糸性は良好であり、強度と靱性を兼備した繊維状の成形品も容易に得られる。更に、本発明の組成物は、靱性と表面平滑性を損なうことなく酸素バリアー性と引張強度が向上しており、ガスバリアー性の要求されるフィルムや包材としても有用である。

remarkable, furthermore decrease of toughness which is shown in the tensile break elongation to be little surface external appearance of injection molded article is satisfactory, low specific gravity and satisfactory surface external appearance, feature of high strength, high stiffness, high toughness and high gas barrier property is utilized, various mechanical part, is something which is applied to automotive part, electricity electronic part, film, wrapping material and fiber etc.

[0049] Spinning property of molten strand of composition of a lso, this invention is satisfactory, also the fibrous molded article which combines strength and toughness is acquired easily. Furthermore, as for composition of this invention, without impairing the toughness and surface smoothness, oxygen barrier property and tensile strength have improved, it is useful as film and wrapping material where gas barrier property is required.

(19) 【発行国】日本国特許庁 (J P)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】特開平 8 - 7 3 7 1 0

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 73710

(43) 【公開日】平成 8 年 (1 9 9 6) 3 月 1 9 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) March 19 day

(54) 【発明の名称】強化ポリエステル樹脂組成物およびその製造法

(54) [Title of Invention] REINFORCED POLYESTER RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION METHOD

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08L 67/02 KJS

C08L 67/02 KJS

C08K 3/34

C08K 3/34

【審査請求】未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 5

[Number of Claims] 5

【出願形態】 O L

[Form of Application] OL

【全頁数】 8

[Number of Pages in Document] 8

(21) 【出願番号】特願平 6 - 2 0 8 5 3 3

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 208533

(22) 【出願日】平成 6 年 (1 9 9 4) 9 月 1 日

(22) [Application Date] 1994 (1994) September 1 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 4 5 0 3

[Applicant Code] 000004503

【氏名又は名称】ユニチカ株式会社

[Name] UNITIKA LTD. (DB 69-053-7741)

【住所又は居所】兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 0 番地

[Address] Hyogo Prefecture Amagasaki City Higashihon-machi 1-Chome 50

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】安江 健治

[Name] Yasue Kenji

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

[Address] Inside of Kyoto Prefecture Uji City Uji Kozakura 2 No. 3 Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) Central Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】田村 恒雄

[Name] Tamura Tsuneo

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニ
チカ株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】渡邊 美登志

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニ
チカ株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】片平 新一郎

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニ
チカ株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】吉田 泉

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜２３番地 ユニ
(57) 【要約】

【構成】 (1) ポリエステル１００重量部と、タルク
と珪フッ化アルカリまたはフッ化アルカリの混合物を加
熱処理して得られる膨潤性のフッ素雲母０．０１～１０
０重量部とからなる強化ポリエステル樹脂組成物。

(2) ポリエステル１００重量部を形成するモノマー量
に対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物が０．０１～１００
重量部存在した状態で、ポリエステルの重合を行うこと
を特徴とする強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【効果】 機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性
に優れ、また、成形品のそりがなく、表面光沢にも優れた
性能を有する強化樹脂組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 ポリエステル１００重量部と、膨潤性フ
ッ素雲母系鉱物０．０１～１００重量部とからなる強化
ポリエステル樹脂組成物。

【請求項２】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナ

[Address] Inside of Kyoto Prefecture Uji City Uji Kozakura 2 N
o. 3 Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) Central Research
Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Watanabe beauty Toshi

[Address] Inside of Kyoto Prefecture Uji City Uji Kozakura 2 N
o. 3 Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) Central Research
Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Katahira Shinichiro

[Address] Inside of Kyoto Prefecture Uji City Uji Kozakura 2 N
o. 3 Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) Central Research
Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Yoshida Izumi

(57) [Abstract]

[Constitution] (1) Polyester 100 parts by weight and talc and
heat treatment doing alkali silicofluoride or alkali fluoride, the
blend reinforced polyester resin composition which consists of
fluoromica 0.01 to 100 parts by weight of swellable which
is acquired.

(2) Vis-a-vis monomer amount which forms polyester 100 parts
by weight, swellable fluoromica type mineral 0.01 to 100 parts
by weight with the state which exists, production method of
reinforced polyester resin composition which designates
that you polymerize polyester as feature.

[Effect(s)] It is superior in mechanical strength, toughness,
heat resistance and dimensional stability in addition, there is not
a warpage of molded article, reinforced resin composition
which possesses the performance which is superior even in
surface gloss is offered.

[Claim(s)]

[Claim 1] Reinforced polyester resin composition which consists
of polyester 100 parts by weight and swellable fluoromica
type mineral 0.01 to 100 parts by weight.

[Claim 2] Swellable fluoromica type mineral, blend of talc and

トリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物もしくはフッ化物との混合物を加熱して得られたものである請求項 1 記載の強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク 90～65 重量%とナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物もしくはフッ化物 10～35 重量%との混合物を加熱して得られたものである請求項 1 記載の強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートである請求項 1 記載の強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 ポリエステル 100 重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物が 0.01～100 重量部存在した状態でポリエステルの重合を行うことを特徴とする強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ポリエステルと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性に優れた強化ポリエステル樹脂組成物およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルをガラス繊維や炭素繊維などの繊維状強化材やタルクなどの無機質で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかしこれらの強化材はポリエステルとの親和性に乏しく、強化ポリエステル樹脂組成物の機械的強度や耐熱性は改良されるものの、靱性や成形性が低下し、また繊維状強化材で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるなどの問題点があった。しかも、これら強化材で強化した樹脂組成物では、強化材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないので、成形品表面の光沢に代表される外観が悪くなるという問題点があった。

【0003】このような強化ポリエステル樹脂組成物の欠点を改良するため、ポリエステルのワラストナイトなどの無機充填材を配合することが試みられている（特開昭 54-17959）。また、チタン酸カリウム繊維などの繊維状微粒子を配合することも提案されている（湯本和男編、「飽和ポリエステル樹脂ハンドブック」、P

heating silicofluoride of sodium and/or lithium or fluoride reinforced polyester resin composition which is stated in Claim 1 which is something which is acquired.

[Claim 3] Swellable fluoromica type mineral, blend of talc 90 to 65 weight % and heating silicofluoride of sodium and/or lithium or fluoride 10 to 35 weight % reinforced polyester resin composition which is stated in Claim 1 which is something which is acquired.

[Claim 4] Polyester, reinforced polyester resin composition which is stated in Claim 1 which is a polyethylene terephthalate or a polybutylene terephthalate.

[Claim 5] Vis-a-vis monomer amount which forms polyester 100 parts by weight swellable fluoromica type mineral 0.01 to 100 parts by weight the production method of reinforced polyester resin composition which designates that you polymerize polyester with the state which exists as feature.

[Description of the Invention]

[0001] This invention is something regarding reinforced polyester resin composition and its production method which are superior in mechanical strength, toughness, heat resistance and dimensional stability which consist of polyester and specific fluoromica type mineral.

[0002]

[Prior Art] Resin composition which is strengthened with glass fiber or carbon fiber or other fiber reinforcement and talc or other inorganic has widely been known polyester. But these reinforcement are lacking in affinity of polyester, with resin composition where as for mechanical strength and heat resistance of reinforced polyester resin composition although it is improved, toughness and moldability decrease, in addition strengthen with fiber reinforcement there was a or other problem where warpage of molded article becomes large. Furthermore, with resin composition which is strengthened with these reinforcement, unless reinforcement is combined to large amount, because mechanical strength and the heat resistance do not improve, there was a problem that external appearance which is represented in gloss of surface of molded article becomes bad.

[0003] In order to improve deficiency of this kind of reinforced polyester resin composition, it is tried that the wollastonite or other inorganic filler is combined to polyester, (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-17959). In addition, (Yumoto Kazuo compilation, "saturated polyester resin handbook", P351, Nikkan Kogyo Shimbunsha and 1989

351、日刊工業新聞社、1989年)が、従来の強化材の問題点を解決するには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決し、成形品のそりがなく、機械的強度、靱性、耐熱性、寸法安定性および表面光沢に優れた強化ポリエステル樹脂組成物およびその製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリエステルと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる強化ポリエステル樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法を用いることによりさらに効果的に本発明の課題を解決することができることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、次のとおりである。

ポリエステル100重量部と、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01～100重量部とからなる強化ポリエステル樹脂組成物。

【0007】ポリエステル100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物が0.01～100重量部存在した状態でポリエステルの重合を行うことを特徴とする強化ポリエステル樹脂組成物の製造法。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物もしくは珪フッ化物との混合物を加熱処理して得られる。その具体的方法としては例えば特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにナトリウムイオンおよび/またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および/または珪フッ化物を混合し、磁性ルツボ内で約700～1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0010】膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るためには

) where it is proposed that potassium titanate fiber or other fiber microparticle is combined, solves problem of conventional reinforcement, it has not reached.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention solves above-mentioned problem, is not a warpage of the molded article, it is to offer reinforced polyester resin composition and its production method which are superior in the mechanical strength, toughness, heat resistance, dimensional stability and surface gloss.

[0005]

[Means to Solve the Problems] These inventors result of diligent research, had performance where reinforced polyester resin composition which consists of polyester and specific fluoromica type mineral is superior in order to solve this kind of problem, in addition, furthermore discovering the fact that problem of this invention can be solved in effective by using the specific production method, arrived in this invention.

[0006] Gist of namely, this invention is as follows.

Reinforced polyester resin composition which consists of polyester 100 parts by weight and swellable fluoromica type mineral 0.01 to 100 parts by weight.

[0007] Vis-a-vis monomer amount which forms polyester 100 parts by weight swellable fluoromica type mineral 0.01 to 100 parts by weight the production method of reinforced polyester resin composition which designates that you polymerize polyester with the state which exists as feature.

[0008] You explain in detail below, concerning this invention.

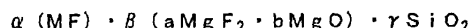
[0009] Swellable fluoromica type mineral which is used with this invention is acquired, blend of the talc and heat treatment doing silicofluoride of sodium and/or lithium or fluoride. There is a method which is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-149415 disclosure as concrete method. It is a method where it uses namely, talc intercalation does sodium ion and/or lithium ion in this and obtains swellable fluoromica type mineral as starting substance. With this method silicofluoride and/or fluoride is mixed to talc, fluoromica type mineral is acquired inside porcelain crucible by short time heat treatment doing with approximately 700 to 1200 °C. As for swellable fluoromica type mineral which is used with this invention those which are produced with especially this method are desirable.

[0010] In order to obtain fluoromica type mineral of swellable,

、珪フッ化物あるいはフッ化物を構成する金属はアルカリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母系鉱物が得られないので好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。また、タルクと混合する珪フッ化物および／またはフッ化物の量は混合物全体の10～35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れると膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

【0011】本発明で用いられる膨潤性のフッ素雲母系鉱物は次式で示される。

【0012】



ここで、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、 a および b はそれぞれ係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。

【0013】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母系鉱物がカルボン酸類、アルコール類、水分子などの極性分子を層間に吸収することにより、層間距離が拡大し、あるいはさらに膨潤へき開して、超微細粒子となる特性を意味し、前記の式で表されるフッ素雲母系鉱物はこのような膨潤性を示す。

【0014】膨潤性フッ素雲母系鉱物は、粒径が15 μ m以下、特に10 μ m以下で、X線粉末法で測定してC軸方向の層厚みが9～20 Åのものが好ましい。

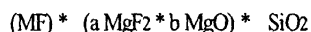
【0015】膨潤性フッ素雲母系鉱物を前もってオニウム化合物などで膨潤化処理を行ってからモノマーあるいはオリゴマーに所定量配合した後、重合するとより優れた機械的および熱的性能を有する強化ポリエステル樹脂組成物が得られる。このようなオニウム化合物としてはアンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、アルソニウム化合物、スチボニウム化合物、オキシニウム化合物、スルホニウム化合物、セレノニウム化合物、スタノニウム化合物、ヨードニウム化合物などがある。膨潤化処理は、たとえば、これらオニウム化合物の水溶液に膨潤性フッ素雲母系鉱物を混合し、沈澱物をろ過することによって行うことができる。このように処理された膨潤性フッ素雲母系鉱物は乾燥後、本発明に用いることができる。

【0016】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱

metal which forms the silicofluoride or fluoride among alkali metal, making sodium or lithium unnecessary. It is possible to use these alkali metal with alone and it is possible to jointly use. Among alkali metal, in case of potassium because fluoromica of the swellable is not acquired, it is not desirable. If it is a quantity which it jointly uses with sodium or lithium at same time is limited, also it is possible to use with objective which adjusts swellable. In addition, when quantity of silicofluoride and/or fluoride which is mixed with the talc range of 10 to 35 weight % of blend entirety is desirable, deviates from this range productivity of swellable fluoromica type mineral decreases.

[0011] Fluoromica type mineral of swellable which is used with this invention is shown with the next formula.

[0012]



Here, M displays sodium or lithium, , , and a and b display coefficient respectively, it is a 0.1 2, 2 3.5, 3 4, a 0 1, a 0 b 1 and a + b = 1.

[0013] Swellable as it is called in this invention, interlayer spacing spreads due to the fact that fluoromica type mineral absorbs carboxylic acid, alcohols and water molecule or other polar molecule into the interlayer, or furthermore swelling cleaving does, means characteristic which becomes ultrafine particle, fluoromica type mineral which is displayed with aforementioned system shows this kind of swellable.

[0014] As for swellable fluoromica type mineral, particle diameter with 15 μ m or less and especially 10 μ m or less, measuring with x-ray powder method, layer thickness of C-axis direction those of the 9 to 20 Å is desirable.

[0015] After after doing in advance swelling treatment with such as onium compound, predetermined amount combining swellable fluoromica type mineral in monomer or oligomer, when you polymerize, there reinforced polyester resin composition which possesses mechanical and thermal performance which are superior is acquired. There is an ammonium compound, a phosphonium compound, a arsonium compound, a stibonium compound, a oxonium compound, a sulfonium compound, a selenonium compound, a stannonium compound and a iodonium compound etc as this kind of onium compound. swelling treatment mixes swellable fluoromica type mineral to aqueous solution of these onium compound of for example, it is possible to do by filtering precipitate. This way after drying, you can use for this invention swellable fluoromica type mineral which was treated.

[0016] In addition also it is possible to adjust swellable of swellab

物を製造する工程において、アルミナ (Al_2O_3) を少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調節することも可能である。

【0017】本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、従来の非膨潤性の無機質であるタルクなどに比べて、より優れた結晶化促進効果を有する。この効果は特に膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下にポリエステル重合を行って得られる強化ポリエステル樹脂組成物の場合に顕著に現れる。

【0018】本発明におけるポリエステルはエステル結合を主鎖に有する重合体であって、一般にジカルボン酸とジオールとから製造される。

【0019】このようなポリエステルの形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、ジグリコール酸などがある。

【0020】ジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどがある。

【0021】本発明における好ましいポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリブチレンナフタレートがあり、特に好ましいのはポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートである。これらのポリエステルにはその30モル%以下の範囲内で他の成分を共重合することも可能である。

【0022】本発明におけるポリエステルは通常公知の溶融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。ポリエステルの固有粘度としては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)を用い、温度20℃の条件で求めた固有粘度が0.5~2.0の範囲であることが好ましい。固有粘度が0.5未満の場合は、樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。逆に2.0を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

le fluoromica type mineral which the trace combines alumina (Al_2O_3) in step which produces swellable fluoromica type mineral which is used with this invention, forms.

[0017] Swellable fluoromica type mineral which is used with this invention has crystallization promotion effect which is superior in comparison with talc etc which is an inorganic of the conventional unswellable. This effect polymerizing polyester under existing of especially swellable fluoromica type mineral, appears remarkably in case of reinforced polyester resin composition which is acquired.

[0018] Polyester in this invention being a polymer which possesses ester bond in the main chain, is produced generally from dicarboxylic acid and diol.

[0019] When example of monomer which forms this kind of polyester is listed, there are next kind of ones. There is an adipic acid, a suberic acid, a azelaic acid, a sebacic acid, a dodecanedioic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, a naphthalenedicarboxylic acid, a 2-chloro terephthalic acid, a 2-methyl terephthalic acid, a 5-methyl isophthalic acid, a sodium 5-sulfisophthalic acid, a hexahydroterephthalic acid, a hexahydroisophthalic acid, a biphenyl dicarboxylic acid, a diphenylether dicarboxylic acid, a 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid and a diglycol acid etc as dicarboxylic acid.

[0020] There is an ethyleneglycol, a propylene glycol, a 1,4-butanediol, a 1,6-hexanediol, a cyclohexane-1,4-dimethanol, a neopentyl glycol, a diethylene glycol, a 1,4-bis(hydroxyethoxy) benzene, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol and a polytetramethylene glycol etc as diol.

[0021] There is a polyethylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, a polyethylene naphthalate and a polybutylene naphthalate as desirable polyester in this invention, fact that especially it is desirable is polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate. Also it is possible in these polyester to copolymerize other component inside range of 30 mole % or less.

[0022] Polyester in this invention is produced usually with melt polymerization method of the public knowledge, or furthermore jointly using solid phase polymerization. As inherent viscosity of polyester there is not especially restriction. It is desirable for inherent viscosity which was sought with condition of the temperature 20 °C making use of phenol / tetrachloroethane = 60/40 (weight ratio) as solvent, to be range of 0.5 to 2.0. When inherent viscosity is under 0.5, because mechanical performance of resin composition decreases, it is not desirable. When it exceeds 2.0 conversely, because moldability of resin

【0023】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量はポリエステル100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.01~100重量部である。0.01重量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、100重量部を超える場合には靱性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0024】本発明の強化ポリエステル樹脂組成物は、ポリエステルを形成するモノマーあるいはオリゴマーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させた状態で重合することによって膨潤性フッ素雲母系鉱物がポリエステル中に十分細かく分散し、本発明の効果がもっとも顕著に現れる。

【0025】本発明の強化ポリエステル樹脂組成物は、直接エステル化法およびエステル交換法のいずれの方法でも製造することができる。直接エステル化法においてはテレフタル酸とエチレングリコールとからビスヒドロキシエチルテレフタレートを生産するエステル化工程、また、エステル交換法においてはジメチルテレフタレートとエチレングリコールとからビスヒドロキシエチルテレフタレートを生産するエステル交換工程を膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下で行うこともできるし、その後のビスヒドロキシエチルテレフタレートの重縮合工程を膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下で行ってもよい。

【0026】本発明の方法において膨潤性フッ素雲母系鉱物は直接反応系に加えてもよいし、あらかじめ一方のモノマー例えばエチレングリコールに混合してから反応系に加えてもよい。また触媒その他の配合剤と混合して加えることもできる。

【0027】本発明の強化ポリエステル樹脂組成物を製造する場合、公知のエステル交換触媒あるいは重縮合触媒を用いることができる。エステル交換触媒としては、ナトリウムやマグネシウムのメチラート、あるいは亜鉛、カドミウム、マンガン、コバルト、カルシウム、バリウムなどの脂肪酸塩、あるいは炭酸塩、金属マグネシウム、鉛、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウムなどの酸化物などがある。重縮合触媒としては上記エステル交換触媒に加えて、チタン、アンチモン、スズもしくはゲルマニウムのアルコキシド、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、塩化物などがある。

【0028】本発明の強化ポリエステル樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤な

composition decreases quickly, it is not desirable.

[0023] Blended amount of swellable fluoromica type mineral is 0.01 to 100 parts by weight polyester 100 parts by weight or vis-a-vis monomer amount which forms that. Under 0.01 part by weight improvement effect of mechanical strength, heat resistance and dimensional stability which are made object of this invention not to be acquired, when it exceeds the 100 parts by weight, because decrease of toughness becomes large, it is not desirable.

[0024] Swellable fluoromica type mineral fully disperses reinforced polyester resin composition of this invention, finely in the polyester by polymerizing with state which exists vis-a-vis monomer or oligomer which forms polyester, swellable fluoromica type mineral predetermined amount, effect of this invention appears most most remarkably.

[0025] It can produce reinforced polyester resin composition of this invention, even with any method of the direct esterification and transesterification method. esterification step which forms bis hydroxyethyl terephthalate from terephthalic acid and ethyleneglycol regarding direct esterification. In addition, it is possible also to do ester exchange step which forms bis hydroxyethyl terephthalate from dimethyl terephthalate and ethyleneglycol regarding transesterification method under existing of the swellable fluoromica type mineral and, after that it is possible to do condensation polymerization step of the bis hydroxyethyl terephthalate under existing of swellable fluoromica type mineral.

[0026] Regarding to method of this invention, swellable fluoromica type mineral in addition to the reaction system directly it is good after and, mixing to monomer for example ethyleneglycol of one side beforehand, in addition to reaction system it is good. In addition mixing with catalyst other additive, it is possible also to add.

[0027] When reinforced polyester resin composition of this invention is produced, ester exchange catalyst or condensation catalyst of the public knowledge can be used. As ester exchange catalyst, there is a methylate, or a zinc, a cadmium, a manganese, a cobalt, a calcium, a barium or other aliphatic acid salt or a carbonate, a metal magnesium, a lead, a zinc, a antimony and a germanium or other oxide etc of sodium and magnesium alkoxide of titanium, antimony, tin or germanium, there is a oxide, a carbonate, a hydroxide, a sulfate and a chloride etc in addition to the above-mentioned ester exchange catalyst as condensation catalyst.

[0028] If, characteristic is not impaired largely in reinforced polyester resin composition of this invention, it is possible also to add pigment, heat stabilizer, antioxidant, antiweathering

どを添加することもできる。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物などを使用することができる。これら熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に溶融混練時あるいは重合時に加えられる。

【0029】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法で目的の成形品とすることができる。たとえば射出成形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすることもできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性および寸法安定性がポリエステル単独の場合に比べて顕著に改良され、温度による機械的性質や寸法の変化が少ない。本発明の樹脂組成物はその優れた性能により、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクタなどの機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクターなどの光学部品など、あるいは機械分野におけるギアやベアリングリテーナーなど、あるいはボトルに代表される容器類、さらには、繊維やフィルムとすることも可能である。

【0030】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0031】なお、実施例および比較例に用いたフッ素雲母系鉱物および測定法は次のとおりである。

【0032】(1) フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が $2\mu\text{m}$ となるように粉碎したタルクに対し、平均粒径が同じく $2\mu\text{m}$ の表1に示す珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを表1に示す割合(重量部)で混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉で1時間 800°C に保持し、M-1からM-6のフッ素雲母系鉱物を合成した。

【0033】生成したフッ素雲母系鉱物をX線粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タルクのC軸方向の厚み 9.2Å に対応するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す、 $12\sim 16\text{Å}$ に対応するピークが認められた。

agent, the fire retardant, plasticizer and mold release etc in. As heat stabilizer and antioxidant, for example hindered phenols, phosphorus compound, hindered amine and the sulfur compound etc can be used. These heat stabilizer, antioxidant and antiweathering agent or other additive are added generally at time of melt mixing or when polymerizing.

[0029] It can designate resin composition of this invention as molded article of object with the conventional molding and fabrication method. It is possible also to make thin film, from for example injection molding, extrusion molding, the blow molding, bake molding or other hot melt molding method and organic solvent solution with casting method. resin composition of this invention it is improved remarkably in comparison with when mechanical strength, heat resistance and dimensional stability are polyester alone, change of the mechanical property and dimension with temperature is little. As for resin composition of this invention switch and in connector or other mechanical part and housing and automobile field underhood part and externally mounted part, external panel part item or reflector or other optical component etc in electric and electronic equipment field that with performance which is superior, or gear and the bearing retainer etc in machine field, or container which are represented in the bottle, furthermore, also it is possible to make fiber and the film

[0030]

[Working Example(s)] Next, this invention is explained concretely with Working Example.

[0031] Furthermore, fluoromica type mineral and measurement method which are used for Working Example and Comparative Example areas follows.

[0032] (1) Fluoromica type mineral

In order for average particle diameter to become $2\mu\text{m}$ depending upon ball mill, it mixed with relative (parts by weight) which shows silicofluoride, fluoride or the alumina which average particle diameter shows similarly in Table 1 of 2 mm is a vis talc which powder fragment is done, in Table 1 inserted this in porcelain crucible, with electric furnace kept in 1 hour 800°C , synthesized the fluoromica type mineral of M-6 from M-1.

[0033] It could recognize peak where as for result of measuring the fluoromica type mineral which it forms with x-ray powder method, as for M-6, as for the peak which corresponds to thickness 9.2Å of C-axis direction of starting material talc it disappears from M-1, shows formation of swellable fluoromica type mineral, corresponds to $12\sim 16\text{Å}$.

[0034]

[0034]

[Table 1]

【表 1】

フッ素系母系樹脂の種類		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
配合 重量 部	タルク	80	80	80	80	80	80
	珪フッ化ナトリウム	20		6	10	16	6
	珪フッ化リチウム		20		10	2	6
	珪フッ化カリウム					2	
	フッ化ナトリウム			6			
	アルミナ			8			8

(備考) 各配合物の化学式

タルク : $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ 珪フッ化ナトリウム : Na_2SiF_6 珪フッ化リチウム : Li_2SiF_6 珪フッ化カリウム : K_2SiF_6 フッ化ナトリウム : NaF アルミナ : Al_2O_3

【0035】(2) 測定法

(a) 曲げ強度および曲げ弾性率

3. 2mm厚みの試験片を用い、ASTM D638に基づいて測定した。

【0036】(b) アイゾット衝撃試験

上記試験片を用い、ASTM D256に基づいて測定した。

【0037】(c) 熱変形温度 (HDT)

上記試験片を用い、ASTM D648に基づいて、荷重 18.6 kg/cm² および 4.5 kg/cm² で測定した。

【0038】(d) 成形収縮率

ポリエチレンテレフタレートの場合、シリンダー温度 270°C、金型温度 60°C の条件で射出成形機を用い、縦 5 cm × 横 5 cm、厚み 3 mm の金型を用いて試験片を成形し、縦と横方向の平均の成形収縮率を求めた。ポリブチレンテレフタレートの場合、シリンダー温度を 240°C とした以外は同様にして成形収縮率を求めた。

[0035] (2) Measurement method

(A) Flexural strength and flexural modulus

It measured making use of test piece of 3.2 mm thickness, on basis of the ASTM D638.

[0036] (B) Izod impact test

It measured making use of above-mentioned test piece, on basis of the ASTM D256.

[0037] (C) Heat distortion temperature (HDT)

Making use of above-mentioned test piece, on basis of ASTM D648, it measured with load 18.6 kg/cm² and 4.5 kg/cm².

[0038] (D) Mold shrinkage

In case of polyethylene terephthalate, test piece it formed with condition of cylinder temperature 270 °C and mold temperature 60 °C making use of injection molding machine, vertical 5 cm X side 5 cm, making use of mold of thickness 3 mm, length and sought average mold shrinkage of the transverse direction. In case of polybutylene terephthalate, other than designating cylinder temperature as 240 °C, the mold shrinkage was sought with as similar.

【0039】(e) 線膨張係数

成形収縮率の測定に用いた試験片の中央部から1cm角の試料を切り出し、線膨張率測定器（島津製作所社製、TMA-50型）を用い、3℃/分の昇温速度で25℃から70℃までの温度での平均の線膨張係数を測定した。線膨張係数は縦方向と横方向の平均の値で表した。

【0040】(f) そり

成形収縮率の測定に用いた試験片を凹面を下にして水平面上に載せ、凸面の水平面からの最大高さから試験片の厚み3mmを減じた値をもってそりの量とした。

【0041】(g) 表面光沢度

成形収縮率の測定に用いた試験片を用い、光沢度計（村上色彩技術研究所社製、グロスメーターGM-30）により、60度の角度での表面光沢度を測定した。

【0042】(h) 結晶化促進効果

ペレットを融点以上に加熱後、水中に投じ急冷することにより、非晶試料を得た。この試料の結晶化速度のピーク温度をDSC（示差熱分析計）を用い、20℃/分の昇温速度で求め、このピーク温度により結晶化促進効果を評価した。（ピーク温度が低いほど結晶化促進効果が大きい。）

実施例 1

攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を備えたエステル化槽と重縮合槽との2槽からなる重合装置を用いて強化ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。エステル化槽にエチレングリコールとテレフタル酸をモル比1.6:1の割合で仕込み、さらにフッ素雲母系鉱物M-1を理論生成ポリマー量100重量部に対して2重量部となるように仕込んだ。255℃で2時間反応を行い、ビスヒドロキシエチルテレフタレートを主成分とするオリゴマーを得た。その後、反応内容物を重縮合槽に移送した。重縮合槽に触媒として三酸化アンチモンをテレフタル酸のモル数に対して100ppm添加し、減圧下で、常法により275℃で4時間反応を行い、取り出し口から熔融ポリマーを排出し、これを冷却してカットしペレットとした。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.60であった。このペレット

[0039] (E) Linear expansion coefficient

Sample of 1 cm square was cut from center of test piece which is used for measurement of mold shrinkage, with heating rate of 3 °C per minute the average linear expansion coefficient with temperature to 70 °C was measured from 25 °C making use of linear expansion ratio measuring apparatus (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) supplied and TMA - 50 type). You displayed linear expansion coefficient at average value of machine direction and transverse direction.

[0040] (F) Warpage

It placed test piece which is used for measurement of mold shrinkage on the horizontal plane with concave surface as under, it made quantity of warpage with value which reduces thickness 3 mm of test piece from maximum height from horizontal plane of convex surface.

[0041] (G) Surface gloss

Surface gloss with angle of 60 degrees was measured making use of the test piece which is used for measurement of mold shrinkage, due to gloss meter (Murakami Color Research Laboratory supplied and gloss meter GM - 30) .

[0042] (H) Crystallization promotion effect

Pellet after heating, was thrown to underwater in melting point or higher and the amorphous sample was acquired by quench doing. peak temperature of crystallization rate of this sample was sought with heating rate of the 20 °C per minute making use of DSC (differential thermal analyzer), crystallization promotion effect was appraised with this peak temperature . (Extent crystallization promotion effect where peak temperature is low is large.)

Working Example 1

Reinforced polyethylene terephthalate resin composition was produced making use of polymerization equipment which consists of the 2 tank of esterification tank and condensation polymerization tank which have stirring apparatus, separator, the raw material inlet and product removal port. ethyleneglycol and terephthalic acid in order to become 2 parts by weight at ratio of the mole ratio 1.6:1 addition, furthermore fluoromica type mineral M - 1 vis-a-vis theoretical amount of produced polymer 100 parts by weight, were inserted in esterification tank. It reacted 2 hours with 255 °C, it acquired oligomer which designates bis hydroxyethyl terephthalate as main component. after that, reaction contents was transported to condensation polymerization tank. As catalyst 100 ppm it added antimony trioxide in condensation polymerization tank vis-a-vis the number of moles of

を用い、シリンダー温度 270 °C、金型温度 60 °C の条件下で射出成形機により、各種試験片を成形し、性能の評価を行った。

【0043】 その結果を表 2 に掲げた。

【0044】 実施例 2

フッ素雲母系鉱物 M-1 の配合量を 5 重量部とした他は実施例 1 と同様にして強化ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は 0.56 であった。以下実施例 1 の場合と同様にして性能評価を行った。その結果を表 2 に掲げた。

【0045】 実施例 3

フッ素雲母系鉱物 M-1 の配合量を 1 重量部とした他は実施例 1 と同様にして強化ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は 0.59 であった。以下実施例 1 の場合と同様にして性能評価を行った。その結果を表 2 に掲げた。

【0046】 実施例 4

攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を備えたエステル交換槽と重縮合槽との 2 槽からなる重縮合装置を用いて強化ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。エステル交換槽にエチレングリコールとジメチルテレフタレートとをモル比 1.3 : 1 の割合で仕込み、さらにフッ素雲母系鉱物 M-2 を理論生成ポリマー量 100 重量部に対して 2 重量部となるように仕込んだ。

【0047】 触媒として酢酸亜鉛をテレフタル酸のモル数に対して 50 ppm 添加し、255 °C で 2 時間反応を行い、ビスヒドロキシエチルテレフタレートを主成分とするオリゴマーを得た。その後、反応内容物を重縮合槽に移送した。重縮合槽にさらに触媒として三酸化アンチモンをテレフタル酸のモル数に対して 100 ppm 添加し、減圧下で、常法により 275 °C で 4 時間反応を行い、取り出し口から熔融ポリマーを排出し、これを冷却してカットしペレットとした。得られたペレットの見かけ

terephthalic acid, under vacuum, it reacted 4 hours with 275 °C with conventional method, discharged molten polymer from removal port, cooled this and cut off and made pellet. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.60. Making use of this pellet, various test piece it formed with the condition of cylinder temperature 270 °C and mold temperature 60 °C with injection molding machine, appraised performance.

[0043] Result was put out in Table 2.

[0044] Working Example 2

Besides blended amount of fluoromica type mineral M-1 is designated as 5 parts by weight reinforced polyethylene terephthalate resin composition was produced with as similar to Working Example 1. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.56. performance evaluation was done to similar to case of Working Example 1 below the. Result was put out in Table 2.

[0045] Working Example 3

Besides blended amount of fluoromica type mineral M-1 is designated as 1 part by weight reinforced polyethylene terephthalate resin composition was produced with as similar to Working Example 1. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.59. performance evaluation was done to similar to case of Working Example 1 below the. Result was put out in Table 2.

[0046] Working Example 4

Reinforced polyethylene terephthalate resin composition was produced making use of polymerization equipment which consists of the 2 tank of ester exchange tank and condensation polymerization tank which have stirring apparatus, separator, the raw material inlet and product removal port. In order to become 2 parts by weight at ratio of mole ratio 1.3:1 addition, furthermore fluoromica type mineral M-2 vis-a-vis theoretical amount of produced polymer 100 parts by weight, you inserted with ethyleneglycol and dimethyl terephthalate in ester exchange tank.

[0047] As catalyst 50 ppm it added zinc acetate vis-a-vis number of moles of the terephthalic acid, reacted 2 hours with 255 °C, it acquired oligomer which designates bis hydroxyethyl terephthalate as main component. after that, reaction contents was transported to condensation polymerization tank. Furthermore as catalyst 100 ppm it added antimony trioxide in condensation polymerization tank vis-a-vis number of moles of terephthalic acid, under vacuum, it reacted 4 hours with 275 °C with conventional method, discharged molten polymer from

の固有粘度は0.58であった。以下実施例1の場合と同様にして性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【0048】実施例5

フッ素雲母系鉱物をM-3とした他は実施例4と同様にして強化ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.61であった。以下実施例1の場合と同様にして性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【0049】

【表2】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリエステル種類	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
配合物種類	M-1	M-1	M-1	M-2	M-3
配合物量 (重量部)	2.0	5.0	1.0	2.0	2.0
曲げ強度 (kg/cm ²)	870	910	850	880	870
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	31,000	36,000	30,000	31,000	32,000
アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)	5.6	5.3	5.4	5.1	5.4
熱変形温度 (°C)					
荷重 18.5kg/cm ²	104	110	98	100	102
荷重 4.5kg/cm ²	177	192	175	175	176
成形収縮率 (%)	0.8	0.7	0.9	0.8	0.8
線膨張係数 (×10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	7.6	6.3	8.3	7.6	7.4
そり (mm)	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
表面光沢度 (%)	91.2	91.3	91.3	91.5	91.4
結晶化ピーク温度 (°C)	125	120	128	124	123

【0050】実施例6

実施例1で用いたと同じ重合装置を用い、強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。エステル化槽に1,4-ブタンジオールとテレフタル酸をモル比1.6:1の割合で仕込み、さらにフッ素雲母系鉱物M-4を理論生成ポリマー量100重量部に対して2重量部となるように仕込んだ。220°Cで2時間反応を行い、ビスヒドロキシブチルテレフタレートを生成分とするオリゴマーを得た。その後、反応内容物を重縮合槽に移送した。重縮合槽にテトラ-*n*-ブチルチタネートをテレフタル酸のモル数に対して100ppm添加し、減圧下

removal port, cooled this and cut off and made pellet. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.58. performance evaluation was done to similar to case of Working Example 1 below the. Result was put out in Table 2.

[0048] Working Example 5

Besides fluoromica type mineral is designated as M-3 reinforced polyethylene terephthalate resin composition was produced with as similar to Working Example 4. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.61. performance evaluation was done to similar to case of Working Example 1 below the. Result was put out in Table 2.

[0049]

[Table 2]

[0050] Working Example 6

Strengthening polybutylene terephthalate resin composition was produced making use of same polymerization equipment as those which are used with Working Example 1. 1,4-butanediol and terephthalic acid in order to become 2 parts by weight at ratio of themole ratio 1.6:1 addition, furthermore fluoromica type mineral M-4 vis-a-vis theoretical amount of produced polymer 100 parts by weight, were inserted in esterification tank. It reacted 2 hours with 220 °C, it acquired oligomer which designates bis hydroxybutyl terephthalate as main component. after that, reaction contents was

で、常法により250℃で4時間反応を行い、取り出し口から熔融ポリマーを排出し、これを冷却してカットしペレットとした。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.85であった。このペレットを用い、シリンダー温度240℃、金型温度60℃の条件で射出成形機により、各種試験片を成形し、性能の評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0051】実施例7

フッ素雲母系鉱物M-4の配合量を5重量部とした他は実施例6と同様にして強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.56であった。以下実施例6の場合と同様にして性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0052】実施例8

フッ素雲母系鉱物M-4の配合量を1重量部とした他は実施例6と同様にして強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.90であった。以下実施例6の場合と同様にして性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0053】実施例9

フッ素雲母系鉱物をM-5とした他は実施例6と同様にして強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.87であった。以下実施例6の場合と同様にして性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0054】実施例10

フッ素雲母系鉱物をM-6とした他は実施例6と同様にして強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。得られたペレットの見かけの固有粘度は0.89であった。以下実施例6の場合と同様にして性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0055】

transported to condensation polymerization tank. 100 ppm it added tetra - n-butyl titanate in condensation polymerization tank vis-a-vis number of moles of terephthalic acid, under vacuum, it reacted 4 hours with 250 °C with the conventional method, discharged molten polymer from removal port, cooled this and cutoff and made pellet. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.85. Making use of this pellet, various test piece it formed with the condition of cylinder temperature 240 °C and mold temperature 60 °C with injection molding machine, appraised performance. Result was put out in Table 3.

[0051] Working Example 7

Besides compounded amount of fluoromica type mineral M-4 is designated as 5 parts by weight the strengthening polybutylene terephthalate resin composition was produced with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.56. performance evaluation was done to similar to case of Working Example 6 below the. Result was put out in Table 3.

[0052] Working Example 8

Besides compounded amount of fluoromica type mineral M-4 is designated as 1 part by weight the strengthening polybutylene terephthalate resin composition was produced with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.90. performance evaluation was done to similar to case of Working Example 6 below the. Result was put out in Table 3.

[0053] Working Example 9

Besides fluoromica type mineral is designated as M-5 strengthening polybutylene terephthalate resin composition was produced with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.87. performance evaluation was done to similar to case of Working Example 6 below the. Result was put out in Table 3.

[0054] Working Example 10

Besides fluoromica type mineral is designated as M-6 strengthening polybutylene terephthalate resin composition was produced with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of apparent of pellet which is acquired was the 0.89. performance evaluation was done to similar to case of Working Example 6 below the. Result was put out in Table 3.

[0055]

【表 3】

[Table 3]

項目	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ポリエステル種類	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
配合物種類	M-1	M-1	M-1	M-5	M-6
配合物量 (重量部)	2.0	5.0	1.0	2.0	2.0
曲げ強度 (kg/cm ²)	980	1,050	970	940	980
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	33,000	41,000	33,000	33,000	32,000
アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)	6.4	6.5	6.4	6.2	6.4
熱変形温度 (℃) 荷重 18.8kg/cm ² 荷重 4.5kg/cm ²	124 188	141 193	121 185	121 190	122 185
成形収縮率 (%)	1.3	1.1	1.3	1.3	1.3
線膨張係数 (×10 ⁻⁵ ℃ ⁻¹)	7.8	7.3	7.7	7.7	7.6
そり (mm)	0.6	0.4	0.5	0.6	0.6
表面光沢度 (%)	92.1	91.8	92.0	91.8	92.4
結晶化ピーク温度 (℃)	-	-	-	-	-

【0056】比較例 1

フッ素系母系鉱物を配合しなかった他は実施例 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレートを製造した。得られたペレットの固有粘度は 0.59 であった。以下実施例 1 と同様にして性能評価を行った。その結果を表 4 に掲げた。

[0056] Comparative Example 1

Besides fluoromica type mineral is not combined polyethylene terephthalate was produced with assimilar to Working Example 1. inherent viscosity of pellet which is acquired was 0.59. performance evaluation was done to similar to Working Example 1 below. Result was put out in Table 4.

【0057】比較例 2

実施例 1 で得られたポリエチレンテレフタレートにガラス繊維 (日本電気硝子社製、T277 チョップドストランド、直径 13 μm、長さ 3mm) を 30 重量% (ポリエチレンテレフタレート 100 重量部に対して 43 重量部) 配合し、押出機を用い、シリンダー温度 270℃ でコンパウンドし、ガラス繊維強化樹脂組成物のペレットを得た。以下実施例 1 と同様にして性能評価を行った。その結果を表 4 に掲げた。

[0057] Comparative Example 2

30 weight % (Vis-a-vis polyethylene terephthalate 100 parts by weight 43 parts by weight) it combined glass fiber (Nippon Electric Glass Co. Ltd. (DB 69-057-1831) supplied, T277 chopped strand, diameter 13 μm and length 3 mm) in polyethylene terephthalate which is acquired with Working Example 1, compound it did with cylinder temperature 270 °C making use of the extruder, acquired pellet of glass fiber-reinforced resin composition. performance evaluation was done to similar to Working Example 1 below. Result was put out in Table 4.

【0058】比較例 3

フッ素系母系鉱物を配合しなかった他は実施例 6 と同様にしてポリブチレンテレフタレートを製造した。得られたペレットの固有粘度は 0.91 であった。以下実施例 6 と同様にして性能評価を行った。その結果を表 4 に掲げた。

[0058] Comparative Example 3

Besides fluoromica type mineral is not combined polybutylene terephthalate was produced with assimilar to Working Example 6. inherent viscosity of pellet which is acquired was 0.91. performance evaluation was done to similar to Working

げた。

【0059】比較例 4

フッ素雲母系鉱物の代わりにタルクを2重量部配合した他は実施例6と同様にして強化ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を製造した。得られたペレットの固有粘度は0.90であった。以下実施例6と同様にして性能評価を行った。

【0060】その結果を表4に掲げた。

【0061】

【表4】

項目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
樹脂の種類	PET	PBT	PBT	PBT
配合物種類	—	GF	—	タルク
配合物量 (重量部)	—	43	—	2
曲げ強度 (kg/cm ²)	730	2,300	850	840
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	23,000	100,000	24,000	25,000
アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)	2.8	7.1	5.2	3.1
熱変形温度 (°C) 荷重 18.6kg/cm ² 荷重 4.5kg/cm ²	71 142	231 246	54 153	55 155
成形収縮率 (%)	1.2	0.6	1.7	1.8
線膨張係数 (×10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	9.1	3.1	10.6	10.0
そり (mm)	0.6	1.3	0.8	0.9
表面光沢度 (%)	91.6	82.4	92.3	90.1
結晶化ピーク温度 (°C)	140	134	—	—

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、従来の強化材で強化された樹脂組成物に比べて機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性に優れ、また、成形品のそりがなく、表面光沢にも優れた性能を有する強化樹脂組成物が提供される。

Example 6 below . Result was put out in Table 4.

[0059] Comparative Example 4

Besides 2 parts by weight it combines talc strengthening polybutylene terephthalate resin composition was produced in place of fluoromica type mineral with as similar to Working Example 6. inherent viscosity of pellet which is acquired was 0.90. performance evaluation was done to similar to Working Example 6 below .

[0060] Result was put out in Table 4.

[0061]

[Table 4]

[0062]

[Effects of the Invention] It is superior in mechanical strength, toughness, heat resistance and dimensional stability according to this invention, in comparison with resin composition which is strengthened with conventional reinforcement, in addition, there is not a warpage of the molded article, reinforced resin composition which possesses performance which is superior even in the surface gloss is offered.

